

9341



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 48 005 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 G 9/00**  
H 01 G 9/038  
H 01 G 9/08

②① Aktenzeichen: 195 48 005.8  
②② Anmeldetag: 21. 12. 95  
④③ Offenlegungstag: 4. 7. 96

DE 195 48 005 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
27.12.94 JP 326109/94 08.06.95 JP 141815/95

⑦① Anmelder:  
Asahi Glass Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 80331 München

⑦② Erfinder:  
Suhara, Manabu, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Hiratsuka, Kazuya, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Morimoto, Takeshi, Yokohama, Kanagawa, JP;  
Ikeda, Katsuji, Yokohama, Kanagawa, JP

⑤④ Elektrischer Doppelschichtkondensator

⑤⑦ Ein elektrischer Doppelschichtkondensator weist folgendes auf:  
- eine positive Elektrode mit einem Stromsammler, der mit einem Material für eine polarisierbare Elektrode kombiniert ist, das hauptsächlich aus Aktivkohle besteht;  
- eine negative Elektrode mit einem Stromsammler aus porösem Metall, das keine Legierung mit Lithium bilden kann und das mit einem kohleartigen Material kombiniert ist, das Lithiumionen enthält, die durch ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren in ein Kohlematerial okkludiert wurden, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann; und  
- einen nichtwässrigen Elektrolyt, der ein Lithiumsalz enthält.

DE 195 48 005 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen elektrischen Doppelschichtkondensator (nachfolgend als EDSK bezeichnet) der über hohe Energiedichte verfügt und schnell ge- und entladen werden kann und der hervorragende Beständigkeit hinsichtlich des Lade/Entlade-Zyklus hat.

Zu herkömmlichen EDSKs gehören solche vom Münztyp, bei denen ein Element mit einer Trennschicht, die zwischen ein Paar einander gegenüberstehender Elektroden jeweils in Form einer polarisierbaren Folie, die hauptsächlich aus von einem Stromsammelr gehaltener Aktivkohle besteht, eingebettet ist, zusammen mit einem Elektrolyt in ein Metallgehäuse aus einem Metalldeckel und einem Metallmantel dicht eingebracht ist, wobei die Abdichtung zwischen dem Deckel und dem Mantel durch eine isolierende Dichtung erfolgt, und solche vom Wicklungstyp, bei dem ein Element, das durch Aufwickeln eines Paares einander gegenüberstehender, folienförmiger Elektroden mit einer dazwischenliegenden Trennschicht hergestellt wurde, zusammen mit einem Elektrolyt in einem Metallmantel aufgenommen ist und so abgedichtet ist, daß der Elektrolyt nicht aus einer Öffnung des Mantels verdampft.

Andererseits schlagen die Dokumente JP-A-1992-154106, JP-A-1991-203311 und JP-A-1992-286108 EDSKs mit einem eingebauten Element vor, das dadurch hergestellt wurde, daß eine Anzahl Elektroden und Trennschichten aufeinanderlaminiert wurde, um große Kapazität bei großem Strom zu erzielen. D. h., daß ein EDSK offenbart ist, bei dem ein Element dadurch hergestellt ist, daß viele rechteckige, polarisierbare Elektroden und Trennschichten abwechselnd aufeinanderlaminiert werden, so daß die Trennschichten zwischen den Elektroden liegen, und eine positive Elektrodenzuleitung und eine negative Elektrodenzuleitung mit den Enden der jeweiligen polarisierbaren Elektroden des Elements z. B. durch Umfalzen verbunden werden. In diesem Zustand wird das Element in einem Mantel untergebracht, das Element wird mit einem Elektrolyt imprägniert, und der Mantel wird durch einen Deckel abgedichtet.

Die einen derartigen EDSK bildenden Elektroden sind polarisierbare Elektroden, die hauptsächlich aus Aktivkohle mit großer spezifischer Fläche bestehen, und zwar sowohl für die positive als auch die negative Elektrode. Ferner schlägt das Dokument JP-A-1994-236829 zum Erzielen eines großen Entladestroms einen EDSK vor, bei dem für Stromsammelr für beide Elektroden, die hauptsächlich aus Aktivkohle bestehen, poröses Nickel verwendet ist.

Das Dokument JP-A-1989/14882 schlägt eine Sekundärzelle vor, bei der eine hauptsächlich aus Aktivkohle bestehende Elektrode als positive Elektrode verwendet ist und als negative Elektrode ein Verbundstoff verwendet ist, bei dem Lithiumionen in einem Formerzeugnis aus einem Kohlematerial mit einem Gitterabstand  $d_{002}$ , wie durch Röntgenbeugung gemessen (nachfolgend als Gitterabstand  $d_{002}$  bezeichnet) von 0,338 bis 0,356 nm okkludiert sind.

Bei einem herkömmlichen EDSK, bei dem hauptsächlich aus Aktivkohle bestehende polarisierbare Elektroden für beide Elektroden verwendet sind, beträgt die Arbeitsspannung pro Einheitsselement ungefähr 1,0 V, wenn ein wäßriger Elektrolyt vorhanden ist, oder ungefähr 2,5 V, wenn ein nichtwäßriger Elektrolyt vorhanden ist, wobei die Spannung jedoch von der Auswahl der Kombination des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs abhängt. Um eine größere elektrische Energiemenge zu erzielen (um eine höhere Energiedichte zu erhalten), ist ein EDSK mit höherer Arbeitsspannung erwünscht.

Ferner ist ein EDSK oder eine Zelle, bei der als positive Elektrode eine hauptsächlich aus Aktivkohle bestehende Elektrode besteht und die negative Elektrode aus einem kohleartigen Material mit okkludiertem Lithium oder okkludierten Lithiumionen besteht, für schnelles Laden und Entladen nicht geeignet, da der Innenwiderstand erheblich ist, wodurch der Nachteil besteht, daß es an Beständigkeit hinsichtlich des Lade/Entlade-Zyklus fehlt.

Um die Speicherenergie eines EDSK zu erhöhen, erfolgte der Versuch, Aktivkohle mit großer spezifischer Oberfläche zu verwenden. Jedoch ist die spezifische Oberfläche von Aktivkohle auf höchstens ungefähr 3000 m<sup>2</sup>/g begrenzt, und selbst dann, wenn Aktivkohle mit einer größeren spezifischen Oberfläche verwendet würde, könnte die Energiedichte nicht verbessert werden, da das Porenvolumen von Aktivkohle groß ist. Demgemäß ist die Speicherenergie pro Einheitsgewicht eines EDSK, bei dem Aktivkohle mit großer-spezifischer Oberfläche verwendet ist, beschränkt. Jedoch ist größere Speicherenergie erwünscht, um längere Bereitschaft sicherzustellen.

Derzeit wird für Speichersicherung häufig ein münzförmiger EDSK kleiner Größe verwendet. Dagegen werden bei Ics, die mit 5 V betrieben werden, zwei oder mehr EDSKs verwendet, die in Reihe geschaltet sind, um eine 5 V überschreitende Arbeitsspannung zu erzielen. In letzter Zeit existieren jedoch ICs, die mit 3 V betrieben werden können, und Speichersicherung kann ebenfalls mit 3 V ausgeführt werden. Demgemäß war es erwünscht, einen EDSK zu entwickeln, der als einzelner eine 3 V übersteigende Arbeitsspannung liefern kann.

Ferner wird erwartet, daß ein EDSK, der mit einem großen Strom von mindestens 10 A geladen und entladen werden kann, als Spannungsquelle für Elektroautos oder zur Zwischenspeicherung wiedergewonnener Bremsenergie bei einem solchen von Nutzen ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrischen Doppelschichtkondensator mit besonders hoher Energiedichte zu schaffen, der schnell geladen und entladen werden kann und der hervorragende Beständigkeit gegenüber dem Lade/Entlade-Zyklus hat.

Diese Aufgabe ist durch den elektrischen Doppelschichtkondensator gemäß dem beigefügten Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von durch eine Figur veranschaulichten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei ist Fig. 1 eine Schnittansicht, die ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen EDSK in Münzform veranschaulicht.

Bei einem erfindungsgemäßen EDSK werden zwei Typen von Elektroden verwendet, die sich hinsichtlich der

Arten von Ionen unterscheiden, die in ihnen adsorbiert oder okkludiert werden können. D. h., daß als negative Elektrode eine solche verwendet wird, die hauptsächlich aus kohleartigem Material besteht, das nur Lithiumionen okkludieren kann und das diese auch wieder freisetzen kann. Andererseits wird als positive Elektrode eine polarisierbare Elektrode verwendet, die hauptsächlich aus Aktivkohle besteht und die eine elektrische Ladung dadurch ansammeln kann, daß sie auf der Oberfläche der Aktivkohle durch Anionen, in manchen Fällen statt dessen durch Kationen, eine elektrische Doppelschicht ausbildet. 5

Damit derartige positive und negative Elektroden ihre maximal möglichen Eigenschaften zeigen, wird als Elektrolyt bei erfindungsgemäßen EDSKs ein nichtwäßriges Lösungsmittel mit hoher Zersetzungsspannung verwendet. Ferner ist das Elektrolytmaterial in diesem Elektrolyt auf ein grenzt, bei dem das Kation das Lithiumion ist. Derartige Lithiumsalze sind z. B.  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$  oder  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ . Unter diesen sind  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  und  $\text{LiPF}_6$  bevorzugt, da ihre Stabilität hoch ist und ihre elektrische Leitfähigkeit gut ist. 10

Als Lösungsmittel für den nichtwäßrigen Elektrolyt kann ein nicht wäßriges Lösungsmittel verwendet werden, das aus mindestens einem Mitglied der aus den folgenden Mitgliedern bestehenden Gruppe ausgewählt ist: Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat,  $\gamma$ -Butyrolacton, Dimethylsulfonid, Sulfolan, Formamid, Dimethylformamid, Dioxolan, Phosphorsäuretriester, Maleinsäureanhydrid, Succinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 1,3-Propansulfon, Propylencarbonat-Derivate, Ethylencarbonat-Derivate, 4,5-Dihydropyran-Derivate, Nitrobenzol, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, 3-Methyl-2-Oxazolidon, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-Derivate, Sydnon-Derivate, 2-Methyltetrahydrofuran, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Acetonitril, Nitromethan, Alkoxyethan, Dimethylacetamid und Toluol. Unter diesen ist ein nichtwäßriges Lösungsmittel bevorzugt, das mindestens ein aus der aus den folgenden Mitgliedern bestehenden Gruppe ausgewähltes Mitglied enthält: Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Dimethoxyethan, Butylcarbonat, Sulfolan und Dimethylcarbonat; dies, da die chemische und elektrochemische Stabilität hoch sind und die elektrische Leitfähigkeit und die Tieftemperatureigenschaften gut sind. 15

Bei einem erfindungsgemäßen EDSK enthält die hauptsächlich aus Aktivkohle als polarisierbarem Elektrodenmaterial bestehende positive Elektrode zusätzlich zu Aktivkohle ein elektrisch leitendes Material, um die Elektronenleitfähigkeit zu verbessern. Die polarisierbare Elektrode kann zu diesem Zweck durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Z. B. wird Aktivkohle mit Ruß (leitendes Material) und Phenolharz vermischt, gefolgt von Preßformen und Sintern in Inertgasatmosphäre und einer Aktivierung in einer Dampfatmosphäre, wodurch eine polarisierbare Elektrode erhalten werden kann, die ausschließlich aus Aktivkohle und Ruß besteht. Dann wird diese polarisierbare Elektrode mittels eines elektrisch leitenden Klebers mit einem Stromsammel aus z. B. einer Folie aus rostfreiem Stahl verbunden. Im Fall eines münzförmigen EDSK ist es bevorzugt, einen Mantel oder einen Deckel aus einer Folie rostfreien Stahls als Stromsammel oder als Anschluß zu verwenden. Es sei ein anderes Verfahren genannt, bei dem Alkohol zu Aktivkohlepulver, Ruß (leitendes Material) und Bindemittel hinzugefügt wird und die Mischung geknetet und zu einer Folie geformt wird, gefolgt von einem Trocknungsvorgang zum Erhalten einer polarisierbaren Elektrodenfolie, die auf gewünschte Größe geschnitten wird und dann z. B. durch einen elektrisch leitenden Kleber mit einem Stromsammel verbunden wird, um eine positive Elektrode zu erhalten. Als Bindemittel wird vorzugsweise Polytetrafluorethylen verwendet. Es sei noch ein weiteres Verfahren genannt, bei dem ein Lösungsmittel mit Aktivkohlepulver, Ruß und einem Bindemittel zum Erhalten einer Aufschlämmung vermischt wird, die dann auf eine Metallfolie als Stromsammel aufgetragen wird, wobei die aufgetragene Schicht anschließend getrocknet wird, um eine positive Elektrode zu erhalten, die einstückig mit dem Stromsammel ausgebildet ist. Der Stromsammel kann irgendein elektrochemisch oder gegen chemische Korrosion beständiges leitendes Material sein. Für den Stromsammel der positiven Elektrode kann eine Folie aus z. B. rostfreiem Stahl, Aluminium, Titan oder Tantal verwendet werden. Unter diesen ist eine Folie aus rostfreiem Stahl oder Aluminium als Stromsammel sowohl wegen der Funktionsfähigkeit als auch wegen des Preises bevorzugt. Nickel ist leicht oxidierbar, und wenn es als Stromsammel für die positive Elektrode verwendet wird, besteht die Tendenz, daß die Arbeitsspannung des EDSK niedrig ist. Die polarisierbare Elektrode und der Stromsammel werden z. B. durch einen elektrisch leitenden Kleber elektrisch miteinander verbunden, um eine positive Elektrode auszubilden. 20

Zu Aktivkohle, wie sie für die positive Elektrode von Nutzen ist, gehört z. B. Aktivkohle aus Kokosnußschale, Aktivkohle vom Phenolharztyp und Aktivkohle vom Ölkokstyp. Unter diesen ist es bevorzugt, Aktivkohle vom Phenolharztyp oder vom Ölkokstyp zu verwenden, da es damit möglich ist, einen EDSK mit großer Speicherenergie zu erzielen. Ein Behandlungsverfahren zum Aktivieren derartiger Aktivkohle besteht z. B. in einer Behandlung mit Aktivierungsdampf oder einer Behandlung mit geschmolzenem Kaliumhydroxid. Dabei ist es besonders bevorzugt, die Aktivkohle mittels geschmolzenem Kaliumhydroxid zu aktivieren, da es dadurch möglich ist, einen EDSK mit großer Speicherenergie zu erhalten. 25

Das elektrisch leitende Material, das in die positive Elektrode einzubauen ist, kann z. B. Ruß, natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, Metallfasern, Titanoxid oder Rutheniumoxid sein. Jedoch ist es bevorzugt, Ketjenruß oder Acetylenruß zu verwenden, der eine Art von Kohleruß ist und selbst dann wirksam ist, wenn er in kleiner Menge enthalten ist. Wenn die Menge an eingebautem elektrisch leitendem Material zu groß ist, nimmt die Speicherenergie der positiven Elektrode ab. Um gleichzeitig für gute elektrische Leitfähigkeit und große Speicherenergie zu sorgen, liegt die Menge an in die positive Elektrode eingebautem elektrisch leitendem Material vorzugsweise im Bereich von 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Aktivkohle und elektrisch leitendem Material. Ferner hat die Aktivkohle vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von höchstens  $20\text{ }\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von 1000 bis  $3000\text{ m}^2/\text{g}$ , wodurch die Speicherenergie des EDSK groß und der Innenwiderstand klein gemacht werden können. 30

Andererseits kann die negative Elektrode aus einem Stromsammel, der mit einem kohleartigen Material kombiniert ist, bei dem Lithiumionen an ein Kohlematerial okkludiert sind, das Lithiumionen okkludieren und 35



freisetzen kann, z. B. aus einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren kann, einem Bindemittel und einem Stromsammelr bestehen. Beim erfindungsgemäßen EDSK wird poröses Metall als Stromsammelr in integrierter Form mit dem kohleartigen Material der negativen Elektrode verwendet, wodurch der Innenwiderstand minimiert ist und schnelles Laden und Entladen mit großem Strom möglich sind. Das Material für das poröse Metall der negativen Elektrode kann ein beliebiges Material sein, solange es keine Legierung mit Lithium bildet und bei den Gebrauchsbedingungen auf der Seite der negativen Elektrode stabil ist. Vorzugsweise wird Nickel, Kupfer oder eine Legierung hieraus mit einer Porosität von 80 bis 99,5% verwendet.

Beim bevorzugten EDSK der Erfindung wird die negative Elektrode dadurch hergestellt, daß eine Mischung aus einem Bindemittel und einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, auf einen Stromkollektor aus porösem Metall mit einer Porosität von mehr als 80%, insbesondere von mindestens 90%, aufgetragen wird, gefolgt von einem Zusammendrücken, um die Dicke auf einen Wert von 0,1 bis 1 mm und die Porosität auf einen Wert von 5 bis 80% zu bringen. Um das Funktionsvermögen des EDSK zu verbessern, ist es sehr wirkungsvoll, die Porosität durch Zusammendrücken der negativen Elektrode auf einen geeigneten kleinen Wert zu bringen. Die Porosität liegt vorzugsweise zwischen 5 und 80%. Wenn die Porosität kleiner als 5% ist, besteht die Tendenz, daß Elektrolyt kaum in das Innere der Elektrode eindringt, wodurch ein Teil des Elektrodenmaterials im Inneren der negativen Elektrode nicht arbeitet. Wenn die Porosität 80% überschreitet, besteht die Tendenz, daß die negative Elektrode bezogen auf ihre Speicherenergie zu voluminös ist. Bevorzugter liegt die Porosität zwischen 10 und 60%.

Die Dicke der negativen Elektrode beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1 mm, bevorzugter 0,2 bis 0,7 mm. Das Bindemittel dient dazu, Teilchen des Elektrodenmaterials miteinander zu verbinden und sie zusammenzuhalten, damit sich der elektrische Kontakt zwischen den Teilchen des Elektrodenmaterials durch Lade/Entlade-Zyklen nicht lockert. Insbesondere dann, wenn ein poröses Metall für den Stromkollektor verwendet ist, wirken der Stromkollektor aus porösem Metall und das Bindemittel so zusammen, daß das Elektrodenmaterial in einem Zustand gehalten wird, in dem sich der elektrische Kontakt zwischen den Teilchen des Elektrodenmaterials und zwischen den Teilchen des Elektrodenmaterials und des Stromkollektors nicht lockert.

Beim bevorzugten EDSK gemäß der Erfindung besteht der bei der negativen Elektrode zu verwendende Stromkollektor aus porösem Nickel mit einer Porosität von 80 bis 99%, wobei die mittlere Anzahl von Poren, wie sie entlang einer Querschnittslänge von 1 cm durchlaufen werden, mindestens 5 beträgt. Das poröse Material liegt vorzugsweise in Form einer Folie mit einer Dicke von 0,3 bis 3 mm vor, so daß eine negative Elektrode mit geeigneter Dicke und Porosität leicht hergestellt werden kann. Es ist insbesondere bevorzugt, poröses Nickel mit einer Porosität von 90 bis 99% und einer mittleren Anzahl entlang einer Querschnittslänge von 1 cm durchlaufenen Poren (nachfolgend als mittlere Porenzahl bezeichnet) von mindestens 5 zu verwenden.

Um diese mittlere Porenzahl zu messen, wird das poröse Metall in ein Harz eingebettet, und das Harz wird gehärtet, woraufhin die mittlere Anzahl von Poren, die entlang einer geraden Querschnittslinie durchgemessen werden, gezählt wird, und die so erhaltene Anzahl wird durch die Länge der geraden Linie geteilt, um die mittlere Porenzahl zu erhalten. Poröses Nickel ist bei den Bedingungen der negativen Elektrode stabil, und durch Unterbringen des kohleartigen Materials in den Poren wird für gute Stromsammeleigenschaften gesorgt. Bevorzugter wird die mit dem porösen Nickel integrierte negative Elektrode mittels z. B. einer Presse zusammengedrückt, um übermäßige Hohlräume in der negativen Elektrode zu verringern, damit eine erforderliche und zweckdienliche Menge an Elektrolyt imprägniert werden kann.

Um die negative Elektrode herzustellen, wird vorzugsweise eine durch Hinzugeben eines Lösungsmittels zu einem Kohlematerial, gefolgt von Kneten, hergestellte Aufschlammung auf ein schwammförmiges, folienförmiges poröses Material aufgestrichen, um die Aufschlammung in die Poren zu imprägnieren, wodurch das Material für die negative Elektrode und der Stromsammelr integriert werden. Das poröse Material ist vorzugsweise ein solches mit einer mittleren Porenzahl von 5 bis 50, so daß gute Stromsammeleigenschaften gewährleistet sind. Dann wird die Folie mit der eingebrachten Aufschlammung getrocknet und zusammengedrückt, um die Porosität der negativen Elektrode einzustellen. Es ist bevorzugt, als der Aufschlammung zuzugebendes Bindemittel eines der folgenden zu verwenden: Polyvinylidenfluorid, ein vernetztes Fluorolefin/Olefinocopolymer, ein vernetztes Fluorolefin/Vinylether-Copolymer, Carboxymethylzellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure.

Es ist bevorzugt, als Lösungsmittel für die Aufschlammung ein solches zu verwenden, das ein derartiges Bindemittel auflösen kann. Das Lösungsmittel wird geeigneterweise z. B. aus den folgenden ausgewählt: N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Toluol, Xylol, Isophoron, Methylethylketon, Ethylacetat, Methylacetat, Dimethylphthalat, Ethanol, Methanol, Butanol und Wasser. Zum Vernetzen der obengenannten vernetzten Copolymere können z. B. Amine, Polyamine, Polyisocyanate, Bisphenole oder Peroxide verwendet werden. Ein derartiges Bindemittel und ein derartiges Lösungsmittel werden auch bevorzugt zur Herstellung einer Aufschlammung eines polarisierbaren Elektrodenmaterials für die positive Elektrode verwendet.

Als Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann und das die Hauptkomponente des kohleartigen Materials für die negative Elektrode bildet, werden vorzugsweise Kohlematerialien mit großen Speicherfähigkeiten verwendet, wozu die folgenden gehören: Graphitmaterial wie natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, graphitierte Mesocarbon-Mikrokugeln, Graphitwhisker, graphitierte Kohlefasern oder in der Gasphase gewachsene Kohlefasern, leicht graphitierbare Kohlematerialien, die durch eine Wärmebehandlung von Kohlkoks, Ölkoks oder Pechkoks erhalten werden, gebrannte Erzeugnisse aus Furfurylalkoholharz, gebrannte Erzeugnisse aus Novolakharz oder gebrannte Erzeugnisse aus Phenolharz. Es ist besonders bevorzugt, unter diesen die folgenden zu verwenden: natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, graphitierte Mesocarbon-Mikrokugeln, gebrannte Erzeugnisse aus Furfurylalkoholharz, gebrannte Erzeugnisse aus Phenolharz, gebrannte Erzeugnisse aus Novolakharz, wärmebehandelte Erzeugnisse aus Ölkoks oder wärmebehandelte Erzeugnisse aus Pechkoks, mit ausgeprägter Fähigkeit zum Okkludieren und Freisetzen von Lithiumatomen.

Hinsichtlich natürlichen Graphits ist es bevorzugt, einen solchen mit gut entwickelter Kristallstruktur zu verwenden, der auch wenig Verunreinigungen enthält. Hierbei ist natürlicher Graphit mit gut entwickelter Kristallstruktur ein solcher, bei dem der Gitterabstand  $d_{002}$  kleiner als 0,336 nm ist und die mittlere Kristallitgröße  $L_c$  mindestens 150 nm beträgt. Natürlicher Graphit mit gut entwickelter Kristallstruktur verfügt über ausgeprägte Fähigkeit Lithiumionen zu okkludieren und freizusetzen. Ferner kann unter Verwendung von natürlichem Graphit mit wenig Verunreinigungen eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Lade/Entlade-Zyklen gewährleistet werden. 5

Um Verunreinigungen in natürlichem Graphit zu verringern, kann eine Säurebehandlung mit z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure ausgeführt werden. Es ist bevorzugt, natürlichen Graphit mit einer Kohlenstoffreinheit von mindestens 99 Gew.-% zu verwenden, die schließlich einer Fluorwasserstoffsäure-Behandlung unterzogen wird, da es dadurch möglich ist, einen Ascheanteil wirkungsvoll zu entfernen. 10

Hinsichtlich künstlichen Graphits ist es bevorzugt, einen solchen mit gut entwickelter Kristallstruktur und wenig Verunreinigungen zu verwenden. Hierbei ist künstlicher Graphit mit einer gut entwickelten Kristallstruktur ein solcher, bei dem der obenangegebene Wert  $d_{002}$  höchstens 0,3365 nm beträgt und der obige Wert  $L_c$  mindestens 50 nm beträgt. Es ist möglich, künstlichen Graphit mit hoher Reinheit dadurch zu erhalten, daß das Ausgangsmaterial ausgewählt wird. Es ist bevorzugt, künstlichen Graphit mit einer Kohlenstoffreinheit von mindestens 99,5 Gew.-% zu verwenden. 15

Hinsichtlich der graphitierten Mesocarbon-Mikrokugeln ist es bevorzugt, solche mit gut entwickelter Kristallstruktur und wenig Verunreinigungen zu verwenden, die bei einer hohen Temperatur von mindestens 2500°C wärmebehandelt wurden. Hierbei sind solche mit gut entwickelter Kristallstruktur solche mit dem obigen Wert  $d_{002}$  von höchstens 0,337 nm und dem obigen Wert  $L_c$  von mindestens 20 nm. 20

Hinsichtlich graphitierter Whisker ist es bevorzugt, solche mit gut entwickelter Kristallstruktur und wenig Verunreinigungen zu verwenden. Hierbei sind solche mit gut entwickelter Kristallstruktur solche mit dem obigen Wert  $d_{002}$  von höchstens 0,3365 nm und dem obigen Wert  $L_c$  von mindestens 10 nm.

Hinsichtlich graphitierter Kohlefasern ist es bevorzugt, solche mit gut entwickelter Kristallstruktur und wenig Verunreinigungen zu verwenden, die bei einer Temperatur von mindestens 2500°C wärmebehandelt wurden. Hierbei sind solche mit gut entwickelter Kristallstruktur solche mit dem obigen Wert  $d_{002}$  von höchstens 0,3365 nm und dem obigen Wert  $L_c$  von mindestens 10 nm. 25

Hinsichtlich der gebrannten Erzeugnisse aus Furfurylalkoholharz ist es bevorzugt, solche mit wenig Verunreinigungen zu verwenden, die durch eine Wärmebehandlung von Furfurylalkoholharz bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1500°C erhalten wurden. Es ist bevorzugt, solche zu verwenden, die so wärmebehandelt wurden, daß der obige Wert  $d_{002}$  im Bereich von 0,375 bis 0,39 nm liegt. 30

Hinsichtlich der gebrannten Erzeugnisse aus Novolakharz ist es bevorzugt, solche zu verwenden, die durch eine Wärmebehandlung von Novolakharz bei einer Temperatur von höchstens 700°C erhalten wurden, wobei das H/C-Atomverhältnis zwischen 0,25 und 0,28 liegt und der obige Wert  $d_{002}$  mindestens 0,38 nm beträgt. 35

Hinsichtlich der gebrannten Erzeugnisse aus Phenolharz ist es bevorzugt, solche zu verwenden, die durch eine Wärmebehandlung eines Phenolharzes erhalten wurden und bei denen der obige Wert  $d_{002}$  zwischen 0,365 und 0,290 nm liegt.

Als Kohlematerial, das einfach graphitierbar ist, kann Kohlematerial genannt werden, das durch Wärmebehandlung von Koksen erhalten wurde, wie von Kohlekoks, Ölkoks oder Pechkoks. Unter diesen ist es bevorzugt, solche mit hoher Kohlenstoffreinheit oder solche zu verwenden, die einer Behandlung zum Entfernen von Verunreinigungen unterzogen wurden, um hohe Kohlenstoffreinheit zu erzielen. Wenn derartiger Koks bei einer Temperatur von 800 bis 1500°C wärmebehandelt wird, wandelt er sich in ein Kohlematerial um, das Lithiumionen okkludieren kann, wobei der Gitterabstand  $d_{002}$  zwischen 0,340 und 0,355 nm liegt. 40

Unter derartigen Kohlematerialien ist es besonders bevorzugt, für die negative Elektrode solche zu verwenden, bei denen der Gitterabstand  $d_{002}$  zwischen 0,365 und 0,390 nm liegt, wodurch die Beständigkeit des EDSK gegen Lade/Entlade-Zyklen verbessert ist. Ferner ist es bevorzugt, ein Kohlematerialpulver mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 30 µm für die negative Elektrode zu verwenden, wodurch die Speicherenergie des EDSK erhöht werden kann und der Innenwiderstand erniedrigt werden kann. Jedoch ist ein zu feines Pulver zu voluminös. Daher ist es bevorzugt, ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von mindestens 2 µm zu verwenden. 45

Wenn die Menge an die Elektrode einzubauendem Bindemittel weniger als 1 Gew.-% beträgt, besteht die Tendenz, daß die Festigkeit der Elektrode gering ist, und wenn sie 20 Gew.-% überschreitet, besteht die Tendenz, daß der elektrische Widerstand des EDSK ansteigt und die Speicherenergie abnimmt. Daher ist es bevorzugt, daß das Bindemittel im Bereich von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge aus Kohlematerial und Bindemittel vorliegt. Bevorzugter liegt die Menge an Bindemittel zwischen 3 und 12 Gew.-%, und zwar angesichts einer Optimierung zwischen der Speicherenergie und der Festigkeit. 50

Um Lithiumionen im Kohlematerial zu okkludieren, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, können die folgenden Verfahren verwendet werden. Als erstes existiert ein chemisches Verfahren, bei dem pulverförmiges Lithium mit einem Pulver aus Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, zum Erzielen eines Gemischs vermischt wird, das zu einem Formerzeugnis geformt wird und dann in einen Elektrolyt zum Ionisieren von Lithium eingetaucht wird, damit Lithiumionen in das Kohlematerial aufgenommen werden, das Lithiumionen okkludieren oder freisetzen kann. Es existiert ein weiteres chemisches Verfahren, gemäß dem ein Formerzeugnis aus einem Bindemittel und einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, in solchem Zustand in einen Elektrolyt eingetaucht wird, daß es in Kontakt mit einer Lithiumfolie steht, wodurch Lithium ionisiert wird und in das Kohlematerial aufgenommen wird, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann. Ferner existiert ein elektrochemisches Verfahren, bei dem ein Formerzeugnis aus einem Bindemittel und einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, an 65



einer Seite in einem Elektrolyt aus einem ein Lithiumsalz enthaltenden nichtwäßrigen Lösungsmittel angeordnet wird und eine Elektrode aus einer Lithiumfolie auf der anderen Seite angeordnet wird, woraufhin ein elektrischer Strom hindurchgeleitet wird, damit Lithiumionen im Kohlematerial okkludiert werden. Unter diesen Verfahren ist es besonders bevorzugt, das chemische Verfahren zu verwenden, bei dem ein Formerzeugnis aus einem Bindemittel und einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, in solchem Zustand in einen Elektrolyt eingetaucht wird, daß es in Kontakt mit einer Lithiumfolie steht, um Lithium zu ionisieren, damit Lithiumionen in das Kohlematerial aufgenommen werden.

Bei einem anderen bevorzugten EDSK gemäß der Erfindung besteht der mit der positiven Elektrode kombinierte Stromkollektor aus einem porösen Metall. Bei diesem Aufbau kann der Innenwiderstand der positiven Elektrode des EDSK in guter Optimierung bezüglich des Innenwiderstands der negativen Elektrode verringert werden. Demgemäß kann der Innenwiderstand des gesamten EDSK weiter verringert werden, wodurch schnelles Laden und Entladen möglich ist. Ferner wird gleichzeitig die Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen verbessert. Das polarisierbare Elektrodenmaterial, das für die positive Elektrode hauptsächlich aus Aktivkohle besteht, enthält vorzugsweise ein Bindemittel und ein elektrisch leitendes Material wie Ruß, das die elektrische Leitfähigkeit verbessert.

Die positive Elektrode wird vorzugsweise auf die folgende Weise hergestellt. D. h., daß ein Lösungsmittel zu Aktivkohlepulver, Ruß und einem Bindemittel hinzugemischt wird, um eine Aufschlämmung zu bilden. Dann wird diese Aufschlämmung auf einen Stromkollektor aus einem folienförmigen, porösen Metall aufgestrichen, um in dieses einzuziehen, gefolgt von einem Trocknen zum Erhalten einer folienförmigen Elektrode, die einstückig mit dem Stromkollektor ausgebildet ist. Die folienförmige Elektrode wird auf gewünschte Größe geschnitten und dann elektrisch mit einem Anschluß oder einem Deckel oder einem Mantel eines Metallgehäuses verbunden, was mittels eines elektrisch leitenden Klebers oder durch Schweißen wie Elektroschweißen erfolgt.

Das Material für das poröse Metall, das für den Stromkollektor der positiven Elektrode zu verwenden ist, kann ein beliebiges Material sein, solange es elektrochemisch und gegen chemische Korrosion beständig ist. Als bevorzugtes Material für das poröse Metall können Nickel, Aluminium, Titan, Tantal und Legierungen derselben genannt werden. Wenn poröses Nickel für den Stromkollektor der positiven Elektrode verwendet wird, besteht die Tendenz, daß die Arbeitsspannung etwas niedrig ist. Jedoch ist es dadurch möglich, einen Stromkollektor mit einer feinporösen Struktur herzustellen, wodurch ein hervorragender Stromkollektor erhalten werden kann, der ein bevorzugter Stromkollektor ist, der zu relativ geringen Kosten verfügbar ist. Ein poröses Metall aus Aluminium, Titan oder Tantal ist als Stromkollektor bevorzugt, da die Arbeitsspannung hoch ist. Insbesondere ist poröses Aluminium als Stromkollektor bevorzugt, da es zu geringen Kosten verfügbar ist.

Poröses Nickel oder poröses Aluminium nehmen ein polarisierbares Elektrodenmaterial aus Aktivkohle, einem elektrisch leitenden Material und einem Bindemittel in den Poren auf, um der positiven Elektrode gute Stromsammelleigenschaften zu verleihen und um ihren Innenwiderstand zu verringern. Z. B. wird eine Aufschlämmung aus einem Material für eine polarisierbare Elektrode in die Poren eines schwammartigen, folienförmigen, porösen Metalls mit dreidimensionaler Struktur imprägniert, gefolgt von einem Trocknungsvorgang, um eine mit einem Stromsammel integrierte positive Elektrode zu erhalten. Wenn der Imprägnierungsvorgang durch Aufstreichen ausgeführt wird, kann der Vorgang des Imprägnierens und des Trocknens wiederholt werden, bis eine vorgegebene Menge an polarisierbarem Elektrodenmaterial eingeführt ist. Ein anderes bevorzugtes Verfahren zum Einfüllen eines Materials für eine polarisierbare Elektrode in die Poren ist ein Einflößverfahren, bei dem der Prozeß mit einem einzelnen Vorgang abgeschlossen wird. D. h., daß Ethanol zu Aktivkohlepulver, einem elektrisch leitenden Material und Polytetrafluorethylen (nachfolgend als PTFE bezeichnet) hinzugefügt wird, gefolgt von einem Kneten und einem Ausbilden zu einer Folie. Diese Folie wird auf ein folienförmiges, poröses Metall aufgelegt, oder ein folienförmiges, poröses Metall wird zwischen derartige Folien eingebettet, gefolgt von einem Preßvorgang, um eine positive Elektrode zu erhalten, bei der das folienförmige, poröse Metall und das Material für die polarisierbare Elektrode integriert sind. Die Dicke der Folie für den Einflößvorgang beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1,5 mm, bevorzugter 0,15 bis 1,0 mm.

Ein anderer bevorzugter EDSK gemäß der Erfindung verfügt über eine positive Elektrode mit einer Dicke von 0,2 bis 2,0 mm und einer Porosität von 10 bis 80%, hergestellt durch ein Integrieren eines Materials für eine positive Elektrode aus Aktivkohle, elektrisch leitendem Ruß und einem Bindemittel, mit einer spezifischen Oberfläche von 1000 bis 3000 m<sup>2</sup>/g, und eines Stromsammlers aus porösem Metall mit einer Porosität von mindestens 80%, gefolgt von einem Zusammendrückvorgang.

Hinsichtlich des Stromsammlers für die positive Elektrode ist es bevorzugt, ein folienförmiges poröses Metall mit einer Dicke von 0,3 bis 5 mm zu verwenden, damit die Aufschlämmung leicht imprägniert werden kann und leicht eine positive Elektrode mit zweckdienlicher Dicke erhalten werden kann. Insbesondere ist es bevorzugt, ein poröses Metall mit einer Porosität von 85 bis 99% und einer mittleren Porenzahl von mindestens 5 zu verwenden. Es ist bevorzugt, als poröses Metall ein solches zu verwenden, das eine mittlere Porenzahl von 5 bis 50 aufweist, damit das Imprägnieren der Aufschlämmung einfach ist und hervorragende Stromsammelleigenschaften erzielt werden können.

Bei einem anderen bevorzugten EDSK gemäß der Erfindung besteht der für die positive Elektrode zu verwendende Stromsammel aus porösem Aluminium oder porösem Nickel mit einer Porosität von 80 bis 99% und einer mittleren Porenzahl von mindestens 5. Bei einer mit porösem Aluminium integrierten Elektrode kann Aluminium thermisch auf die Seite, die nicht der anderen Elektrode zugewandt ist, aufgesprüht werden, und durch Schweißen elektrisch mit einem Deckel oder einem Mantel aus Aluminium verbunden werden. Es ist besonders bevorzugt, als Schweißverfahren ein Elektroschweißverfahren zu verwenden, bei dem der Prozeß einfach und die elektrische Verbindung sicher ist, und das sowohl für die positive als auch die negative Elektrode verwendet werden kann.

Die mit dem Stromkollektor aus porösem Material integrierte positive Elektrode wird vorzugsweise z. B.

durch eine Walze zusammengedrückt, um die Porosität zu verringern, und die Porosität der positiven Elektrode auf einen Wert einzustellen, der zweckdienlich und ausreichend klein ist. Wenn die Porosität der positiven Elektrode auf einen geeignet kleinen Wert eingestellt wird, kann der Innenwiderstand des EDSK verringert werden, und die Energiedichte kann weiter verbessert werden. Die Porosität der positiven Elektrode beträgt vorzugsweise 10 bis 80%. Wenn die Porosität kleiner als 10% ist, besteht die Tendenz, daß der nichtwäßrige Elektrolyt nur schwer in das Innere der positiven Elektrode eindringt und die Elektrode im Inneren nicht ausreichend arbeitet. Wenn dagegen die Porosität der positiven Elektrode 80% überschreitet, besteht die Tendenz, daß sie zu voluminös ist und die Energiespeicherung pro Volumen der positiven Elektrode klein ist. Die Porosität der positiven Elektrode liegt bevorzugter zwischen 15 und 60%. Aus demselben Grund liegt die Dicke der positiven Elektrode bevorzugt zwischen 0,1 und 3 mm, bevorzugter zwischen 0,2 und 2 mm.

Bei einem anderen bevorzugten EDSK gemäß der Erfindung sind die positive Elektrode, die negative Elektrode und der nichtwäßrige Elektrolyt in einem münzförmigen Metallgehäuse aus einem Mantel und einem Deckel untergebracht, wobei die positive Elektrode auf der Seite des Gehäuses oder des Deckels aus einem Blech aus rostfreiem Stahl oder einem Laminatblech aus Aluminium und rostfreiem Stahl angeordnet ist und die negative Elektrode auf der Seite des Deckels oder des Gehäuses aus einem Blech aus rostfreiem Stahl, aus Nickel, aus Kupfer oder einem Laminatblech, das aus mindestens zwei Mitgliedern der aus rostfreiem Stahl, Nickel und Kupfer bestehenden Gruppe besteht, angeordnet ist.

Bei einem münzförmigen EDSK ist es bevorzugt, daß eine Elektrode, bei der ein Kohlematerial oder ein polarisierbares Material mit einem porösen Metall integriert ist, elektrisch durch einen elektrisch leitenden Kleber oder durch Schweißen mit dem Deckel oder Mantel verbunden ist, der aus einem Blech aus rostfreiem Stahl, Nickel oder Aluminium besteht. Wenn das Gehäuse des münzförmigen EDSK einen solchen Aufbau aufweist, arbeiten der Deckel und der Mantel des münzförmigen Gehäuses für lange Zeit als stabiler Anschluß, wodurch die elektrische Verbindung zum Stromkollektor sicher ist und das Erzeugnis stabile Funktion zeigt.

Bei einem anderen erfindungsgemäßen EDSK gemäß der Erfindung liegt das Verhältnis  $bv/3,6d$  im Bereich von 0,05 bis 0,90, wobei  $b$  die Einzelelektrodenkapazität (Einheit: F) der polarisierbaren positiven Elektrode ist,  $d$  das Lithiumionen-Freisetzvermögen (Einheit: mAh) der negativen Elektrode ist und  $v$  die Potentialdifferenz (Einheit: V) des Arbeitsspannungsbereichs ist. Der Wert dieses Verhältnisses  $bv/3,6d$  hat Einfluß auf die Eigenschaften bei schnellem Laden und Entladen und auf die Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen. Demgemäß wird der Wert dieses Verhältnisses vorzugsweise im obengenannten Bereich eingestellt. Hierbei wird die Einzelelektrodenkapazität  $b$  der Elektrode aus dem Spannungsabfallgradienten bestimmt, wenn ein Paar Elektroden mit demselben Aufbau so angeordnet wird, daß sie einander in einem Elektrolyt mit dazwischengefügter Trennfolie gegenüberstehen, wobei eine Gleichspannung angelegt wird und dann eine Entladung mit konstantem Strom erfolgt.

Der Arbeitsspannungsbereich eines erfindungsgemäßen EDSK kann z. B. von 2,0 bis 3,3 V, von 2,0 bis 4,0 V oder von 3,3 bis 4,5 V eingestellt werden. Der Arbeitsspannungsbereich wird vorzugsweise in einem Bereich ausgewählt, in dem die Beeinträchtigung des EDSK gering ist. Die Kapazität  $C$  kann gemäß  $C = 3,6 \times Q/(V_1 - V_2)$  berechnet werden, wobei  $V_1$  die Obergrenze des Arbeitsspannungsbereichs ist,  $V_2$  die Untergrenze des Arbeitsspannungsbereichs ist und  $Q$  die elektrische Ladung (Einheit: mAh) ist, die innerhalb dieses Arbeitsspannungsbereichs entnommen werden kann. Ferner kann die Energiedichte  $E_d$  des EDSK gemäß  $E_d = C(V_1^2 - V_2^2)/2T$  berechnet werden, wobei  $T$  das Volumen des EDSK ist ( $T$  kann das Volumen einschließlich des Gehäuses oder das Volumen nur des Elements sein, das aus dem Paar Elektroden mit eingebetteter Trennfolie besteht).

Die Menge  $d$  an Lithiumionen, die von der negativen Elektrode freigesetzt werden können, entspricht der integrierten elektrischen Ladung (mAh), wenn eine negative Elektrode, in der Lithiumionen durch ein chemisches Verfahren oder ein elektrochemisches Verfahren an ein Kohlematerial okkludiert sind, mit einer Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup> auf +1,0 V entladen wird, wobei auf das Potential der Li<sup>+</sup>/Li-Elektrode Bezug genommen ist. Daher schwankt das Verhältnis  $bv/3,6d$  selbst bei jeweils gleichem Aufbau von EDSKs abhängig vom einzustellenden Arbeitsspannungsbereich desselben.

Wenn das Verhältnis  $bv/3,6d$  kleiner als 0,05 ist, besteht die Tendenz, daß die Energiedichte des EDSK zu klein ist. Wenn andererseits das Verhältnis  $bv/3,6d$  den Wert 0,90 überschreitet, besteht die Tendenz, daß schnelles Laden und Entladen schwierig sind, wodurch die Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen gering ist, wobei jedoch die Anfangsenergiedichte hoch sein kann. Wenn die Energiedichte, die Eigenschaften bei schnellem Laden und Entladen sowie die Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen berücksichtigt werden, liegt das Verhältnis  $bv/3,6d$  vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,8. Bei der Erfindung wird der Innenwiderstand eines EDSK aus dem Spannungsabfall unmittelbar zu Beginn einer Entladung erhalten, wenn er einer Konstantstromentladung mit einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> unterzogen wird.

Nun wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele detaillierter beschrieben. Jedoch ist zu beachten, daß die Erfindung in keiner Weise durch diese speziellen Beispiele beschränkt ist.

#### BEISPIEL 1

Eine positive Elektrode wurde wie folgt hergestellt. Ethanol wurde zu einer Mischung hinzugefügt, die aus folgendem bestand: 80 Gew.-% Aktivkohlpulver vom Ölkokstyp, das durch eine Behandlung mit geschmolzenem Kaliumhydroxid aktiviert wurde (spezifische Oberfläche: 2000 m<sup>2</sup>/g) mittlere Teilchengröße: 5 µm, nachfolgend als Aktivkohle A bezeichnet), 10 Gew.-% elektrisch leitender Ruß "Ketjenruß" (elektrisch leitender Ruß, hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, nachfolgend als KB bezeichnet) und 10 Gew.-% PTFE. Darauf folgte ein Kneten und Rollen zum Erhalten einer Folie mit einer Breite von 10 cm, einer Länge von 10 cm und einer Dicke von 0,5 mm, die bei 200° C für 2 Stunden getrocknet wurde. Diese Folie wurde zu einer Scheibe mit



einem Durchmesser von 12,5 mm gestanzt, um eine polarisierbare Elektrode zu erhalten. Beim in der Fig. 1 dargestellten münzförmigen EDSK ist eine derartige polarisierbare Elektrode 1 durch einen elektrisch leitenden Kleber vom Graphittyp (nachfolgend einfach als elektrisch leitender Kleber bezeichnet) mit der Innenseite eines Gehäuses 3 aus rostfreiem Stahl 316L verbunden, wodurch eine positive Elektrode gebildet ist. Die Einzelelektrodenkapazität  $b$  dieser positiven Elektrode betrug 3,66 F, d. h., daß die Kapazität oder das Speichervermögen pro 2 V den Wert 2,0 mAh hatte.

Dann wurde eine negative Elektrode wie folgt hergestellt. Drei Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon (nachfolgend als NMP bezeichnet) wurden zu einer Mischung hinzugefügt, die aus folgendem bestand: 90 Gew.-% Pulver aus natürlichem Graphit (Reinheit: 99,3%;  $d_{002} = 0,3355$  nm;  $L_c$ : mindestens 200 nm; mittlere Teilchengröße: 10  $\mu$ m; nachfolgend als Kohlematerial A bezeichnet) und 10 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (nachfolgend als PVDF bezeichnet). Es folgte ein Rühren und Mischen unter Zuführung von Ultraschallwellen, um eine Aufschlammung aus einer Dispersion des Kohlematerials A in einer NMP-Lösung von PVDF zu erhalten. Diese Aufschlammung wurde auf ein Blech aus porösem Nickel mit einer Dicke von 2,0 mm, einer Porosität von 97%, einem Blechgewicht von 550 g/m<sup>2</sup> und einer mittleren Porenzahl von 25 (nachfolgend als poröses Ni-A bezeichnet) imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet, und das beschichtete Blech wurde zu einer Dicke von 0,5 mm gewalzt und zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 12,5 mm gestanzt, die als negative Elektrode verwendet wurde.

Die Porosität der zusammengedrückten negativen Elektrode betrug 35%, und die Menge an von der negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial A betrug 36 mg/cm<sup>2</sup>. Wie es in der Fig. 1 dargestellt ist, wurde diese negative Elektrode durch einen elektrisch leitenden Kleber vom Graphittyp (nachfolgend einfach als elektrisch leitender Kleber bezeichnet) 2 mit einem Deckel 4 aus SUS304 verbunden, gefolgt von einem Trocknen bei 190°C für eine Stunde.

Dieser Deckel 4 auf der Seite der negativen Elektrode 5 und die positive Elektrode, die das Gehäuse 3 aus SUS316L als Stromkollektor verwendet, wurden ferner bei 200°C bei verringertem Druck für 4 Stunden getrocknet. Sie wurden in eine Handschuhbox unter Argonatmosphäre übertragen, und mit der negativen Elektrode 5 wurde eine Lithiummetallfolie 6 mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,1 mm durch Pressen verbunden. Die zwei Elektroden wurden so angeordnet, daß sie einander zugewandt waren, wobei eine Propylen(nachfolgend als PP bezeichnet)-Trennfolie 8 zwischen die zwei Elektroden eingefügt wurde, um ein Element auszubilden. In das Gehäuse wurde ein Elektrolyt 7 zum Imprägnieren des Elements eingefüllt, der aus Ethylencarbonat (nachfolgend als EC bezeichnet) und Diethylencarbonat (nachfolgend als DEC bezeichnet) mit dem Volumenverhältnis 1 : 1 bestand, mit darin aufgelöstem LiPF<sub>6</sub> mit einer Menge von 1,2 Mol/l.

Dann wurden das Element und der Elektrolyt unter Verwendung einer isolierenden Dichtung 9 aus PP durch Umfalzen dicht im Gehäuse untergebracht. Der erhaltene münzförmige EDSK hatte einen Außendurchmesser von 18,3 mm und eine Dicke von 2,0 mm. Dieser münzförmige EDSK wurde in einen Thermostat auf 70°C gesetzt und dort für 16 Stunden belassen. Durch diesen Heizvorgang wurde die mit der Elektrode 5 durch Pressen verbundene Lithiumfolie ionisiert und im ionisierten Zustand chemisch in die Elektrode 5 aufgenommen. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität  $d$  dieser negativen Elektrode (Menge  $d$  an Lithiumionen, die von dieser negativen Elektrode freigesetzt werden können) betrug 12 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug 0,17.

#### BEISPIEL 2

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß anstelle des Kohlematerials A nun künstliches Graphitpulver (Reinheit: 99,9%;  $d_{002} = 0,3365$  nm;  $L_c =$  mindestens 50 nm; mittlere Teilchengröße: 7  $\mu$ m; nachfolgend als Kohlematerial B bezeichnet) für die negative Elektrode verwendet wurde und daß auf der Seite der positiven Elektrode ein Gehäuse aus SUS304-Blech mit innen: auf laminiertem Aluminium verwendet wurde und auf der Seite der negativen Elektrode ein Deckel aus SUS304 mit innen aufplattiertem Deckel verwendet wurde. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode dieses EDSK betrug 3,0 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug 0,67.

#### BEISPIEL 3

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß anstelle natürlichen Graphitpulvers nun graphitierte Mesocarbon-Mikrokugeln (Reinheit: 99,6%;  $d_{002} = 0,3480$  nm;  $L_c =$  mindestens 2 nm, mittlere Teilchengröße: höchstens 13  $\mu$ m; nachfolgend als Kohlematerial C bezeichnet) für die negative Elektrode verwendet wurden. Die Menge von auf der negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial B betrug 29 mg/cm<sup>2</sup>, und die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 8 mAh. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug bei diesem EDSK 0,25.

#### BEISPIEL 4

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß anstelle des Kohlematerials A nun ein gebranntes Erzeugnis aus Ölkoks als Kohlematerial, das leicht graphitierbar ist (Brenntemperatur: 1400°C; Reinheit: 99,9%;  $d_{002} = 3,452$  nm;  $L_c$ : mindestens 2 nm; mittlere Teilchengröße: 5  $\mu$ m; nachfolgend als Kohlematerial D bezeichnet) verwendet wurde und als Elektrolyt ein solcher verwendet wurde, bei dem 1 Mol/l LiClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat (nachfolgend als PC bezeichnet) gelöst war. Die Menge an Kohlematerial D, das auf der negativen Elektrode festgehalten wurde, betrug 20 mg/cm<sup>2</sup>, und die Lithiumionen-Freigabekapazität dieser negativen Elektrode betrug 2,7 mAh. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  bei



diesem EDSK betrug 0,74.

#### BEISPIEL 5

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß als poröses Metall nun blechförmiges, poröses Nickel mit einer Dicke von 2,0 mm, einer Porosität von 98%, einem Blechgewicht von 370 g/m<sup>2</sup> und einer mittleren Porenzahl mit dem Wert 20 (nachfolgend als poröses Ni-B bezeichnet) verwendet wurde. Die Aufschlammung wurde auf dieses poröse Ni-B auftragen und getrocknet, gefolgt von einem Zusammendrücken mittels einer Walze auf eine Dicke von 0,3 mm. Die Porosität der negativen Elektrode betrug nach dem walzenden Pressen 39%, die Menge an auf der negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial A betrug 25 mg/cm<sup>2</sup>, und die Lithiumionen-Freigabekapazität dieser negativen Elektrode betrug 10,6 mAh. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  bei diesem EDSK betrug 0,19.

#### BEISPIEL 6

Dieselbe Folie einer polarisierbaren Elektrode, wie sie beim Beispiel 1 hergestellt wurde, wurde auf eine Größe von 1 cm × 1 cm geschnitten und durch einen elektrisch leitenden Kleber mit dem vorderen Ende einer Aluminiumfolie mit einer Breite von 1 cm, einer Länge von 8 cm und einer Dicke von 45 µm verbunden, um eine positive Elektrode zu erhalten. Dann wurde die beim Beispiel 1 hergestellte Aufschlammung des Kohlematerials A in ein Blech aus porösem Nickel mit einer Porosität von 97%, einer Dicke von 1,4 mm, einer mittleren Porenzahl von 25 und einem Blechgewicht von 370 g/m<sup>2</sup> (nachfolgend als poröses Ni-C bezeichnet) imprägniert und getrocknet, gefolgt von einem Zusammendrücken auf eine Dicke von 0,3 mm. Dann wurde das Blech auf eine Größe von 1 cm × 1 cm zugeschnitten, um eine negative Elektrode zu erhalten, und ein Ende einer Nickelfolie mit einer Dicke von 20 µm, einer Breite von 1 cm und einer Länge von 7 cm wurde elektrisch angeschweißt, um eine Zuleitung zu bilden.

Diese negative Elektrode und ein Lithiumblech von 1,3 cm × 1,3 cm mit einer Dicke von 0,5 mm wurden so angeordnet, daß eine Trennfolie aus PP dazwischen lag, und sie wurden in einen Elektrolyt aus EC und DEC mit dem Volumenverhältnis 1 : 1 eingetaucht, in dem 1 Mol/l LiPF<sub>6</sub> gelöst war. Dann wurde eine Spannung von 0 (null) V für 10 Stunden an die Lithiumblechelektrode angelegt, damit Lithiumionen elektrochemisch in der negativen Elektrode okkludiert wurden. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 10,3 mAh.

Dann wurde eine PP-Trennfolie mit einer Dicke von 180 µm zwischen die positive Elektrode und die negative Elektrode mit den okkludierten Lithiumionen eingebettet, um ein Element zu erhalten. Dieses Element wurde in einen Elektrolyt mit derselben Zusammensetzung eingetaucht, wie er für die elektrochemische Okklusion von Lithiumionen verwendet wurde, und ein EDSK wurde in einem Glasbehälter zusammengebaut. Die Einzelelektrodenkapazität  $b$  dieser positiven Elektrode betrug 3,24 F, d. h. 1,8 mAh pro 2 V. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  dieses EDSK betrug 0,17, und das Volumen des Elements, d. h. die Gesamtheit der Volumina der positiven Elektroden, der Trennfolie und der negativen Elektrode betrug 0,1025 cm<sup>3</sup> mit einer Energiedichte von 50 Wh/l.

#### BEISPIEL 7

Auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 6 wurde ein Element hergestellt, und ein EDSK wurde auf die dortige Weise zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß der Druck zum Preßwalzen der negativen Elektrode erhöht wurde, um die Dicke der negativen Elektrode auf 0,18 mm und ihre Porosität auf 3% zu bringen. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 6,5 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  des erhaltenen EDSK betrug 0,28. Das Volumen des Elements betrug 0,0905 ccm, und die Energiedichte betrug 57 Wh/l.

#### BEISPIEL 8

Ein Element wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 6 hergestellt, und ein EDSK wurde auf die dortige Weise zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß der Druck zum Preßwalzen der negativen Elektrode so erhöht wurde, daß die Dicke der negativen Elektrode auf 0,20 mm und ihre Porosität auf 10% gebracht wurde. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 8,5 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  des erhaltenen EDSK betrug 0,28. Ferner betrug das Volumen des Elements 0,0925 ccm, und die Energiedichte betrug 56 Wh/l.

#### BEISPIEL 9

Sowohl für die positive als auch die negative Elektrode wurde dieselbe polarisierbare Elektrode verwendet, die beim Beispiel 1 als positive Elektrode verwendet wurde, und diese wurde durch einen elektrisch leitenden Kleber zum Herstellen einer Elektrode sowohl mit dem Mantel aus SUS316 als auch dem Deckel aus SUS316 verbunden. Die zwei Elektroden wurden so angeordnet, daß sie zum Ausbilden eines Elements einander zugewandt waren, wobei eine PP-Trennfolie eingefügt war; in das Element wurde ein PC-Elektrolyt imprägniert, der 1 Mol/l Tetraethylammoniumtetrafluorborat (nachfolgend als TEATFB bezeichnet) enthielt. Dann wurde das Element unter Verwendung einer isolierenden PP-Dichtung durch Umfalzen in einem münzförmigen Gehäuse dicht eingeschlossen. Der erhaltene münzförmige EDSK hatte einen Durchmesser von 18,3 mm und eine Dicke von 2,0 mm.

## BEISPIEL 10

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß eine Lithiumfolie mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0,1 mm nicht durch Pressen mit der mit Deckel verbundenen negativen Elektrode verbunden wurde und daß der Ausheizvorgang im Thermostat nicht ausgeführt wurde.

## BEISPIEL 11

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 1 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß für den Stromsammeler der negativen Elektrode kein poröses Ni-A verwendet wurde und daß eine Aufschlämmung aus dem Kohlematerial A, PVDF und NMP als Lösungsmittel auf die Innenseite des Deckels aus SUS304 aufgetragen und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet wurde, um eine negative Elektrode zu erhalten. Eine Lithiummetallfolie mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0,02 mm wurde durch Pressen in Argonatmosphäre mit der negativen Elektrode verbunden. Die Einzelelektrodenkapazität dieser positiven Elektrode betrug 2,0 mAh. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 1,8 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug 1,1.

## BEISPIEL 12

Eine wie beim Beispiel 1 hergestellte polarisierbare Elektrodenfolie wurde auf eine Größe von 1 cm × 1 cm zugeschnitten und mittels eines elektrisch leitenden Klebers mit dem vorderen Ende einer Aluminiumfolie mit einer Breite von 1 cm, einer Länge von 8 cm und einer Dicke von 45 µm verbunden, um ein Paar polarisierbare Elektroden zu erhalten. Zwischen das Paar polarisierbare Elektroden wurde eine PP-Trennfolie eingefügt, um ein Element herzustellen, und in das Element wurde ein PC-Elektrolyt imprägniert, der 1 Mol/l TEATFB enthielt; ein EDSK wurde in einem Glasbehälter zusammengebaut. Das Volumen dieses EDSK-Elements betrug 0,127 ccm und seine Energiedichte betrug 10 Wh/l.

## BEISPIEL 13

Ein EDSK-Element wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 6 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß kein poröses Ni-C für den Stromkollektor der negativen Elektrode verwendet wurde und daß eine Nickelfolie mit einer Dicke von 20 µm, einer Breite von 1 cm und einer Länge von 1 cm verwendet wurde. Die Menge an auf dieser negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial A betrug 5,5 mg/cm<sup>2</sup>, und die Einzelelektrodenkapazität der positiven Elektrode betrug 1,8 mAh. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 1,8 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  des erhaltenen EDSK betrug 1,0. Das Volumen des Elements war 0,079 ccm, und seine Energiedichte hatte den hohen Wert von 59 Wh/l. Jedoch waren die Beständigkeit gegen Lade/Entladezyklen und die Ladegeschwindigkeit nicht zufriedenstellend.

## BEISPIEL 14

Das beim Beispiel 1 verwendete Aktivkohlepulver KB als elektrisch leitendes Material und PVDF als Bindemittel wurden im Gewichtsverhältnis 45 : 45 : 10 vermischt, und dazu wurde NMP gegeben, gefolgt von Pulverisierung und Vermischen, um eine Aufschlämmung von Aktivkohlepulver zu erhalten. Dann wurde diese Aufschlämmung gleichmäßig in ein Blech aus porösem Ni-C imprägniert, gefolgt von einem Trocknen bei 200°C für 10 Stunden. Dieses Blech wurde durch eine Preßwalze auf eine Dicke von 0,175 mm zusammengedrückt. Das zusammengedrückte Blech wurde auf eine Größe von 1 cm × 1 cm zugeschnitten, um ein Paar polarisierbare Elektroden zu erhalten. Zuführungsanschlüsse wurden an den polarisierbaren Elektroden befestigt, und eine PP-Trennfolie wurde zwischen die zwei Elektroden eingebettet, um ein Element zu erhalten. Dann wurde dieses Element in einen Glasbehälter gesetzt, der einen PC-Elektrolyt mit 1 Mol/l TEATFB enthielt, um einen EDSK zusammenzubauen. Das Volumen dieses Elements betrug 0,053 ccm, und die Energiedichte betrug 6 Wh/l.

Die Herstellbedingungen für die EDSKs gemäß den Beispielen 1 bis 14 sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengefaßt.



Tabelle 1

Positive Elektrode	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Aktivkohlepulver	Aktivkohle A	Aktivkohle A	Aktivkohle A	Aktivkohle A	Aktivkohle A
Elektrisch leitendes Material	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%
Bindemittel	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%
Medium	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol
Stromsammler	SUS316L; nur der Mantel	Al-laminierter SUS304; nur der Mantel	SUS316L; nur der Mantel	SUS316L; nur der Mantel	SUS316L; nur der Mantel
Dicke nach dem Walzen	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
Größe	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm
Einzelelektrodenkapazität b	3.66F	3.66F	3.66F	3.66F	3.66F
Kapazität	2.0mAh/2.0V	2.0mAh/2.0V	2.0mAh/2.0V	2.0mAh/2.0V	2.0mAh/2.0V
Elektrische Verbindung	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber

Positive Elektrode	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Lösungsmittel	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	PC	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1
Gelöster Stoff	LiPF <sub>6</sub> 1.2 Mol/l	LiPF <sub>6</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1.0 Mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.2 Mol/l
Trennfolie	PP	PP	PP	PP	PP
Dichtung	PP	PP	PP	PP	PP
Gehäuse	münzförmig	münzförmig	münzförmig	münzförmig	münzförmig



Tabelle 2

Negative Elektrode	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Kohlematerial	Kohle- material A 90 Gew.-%	Kohle- material B 90 Gew.-%	Kohle- material C 90 Gew.-%	Kohle- material D 90 Gew.-%	Kohle- material A 90 Gew.-%
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%
Aufschlammungsmedium	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
Stromsampler	Porös. Ni-A	Porös. Ni-A	Ni-A	Porös. Ni-A	Porös. Ni-B
Dicke nach dem Zusammendrücken	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.3 mm
Porosität	35%	35%	35%	35%	39%
Größe	12.5 mm	12.5 mm	12.5 mm	12.5 mm	12.5 mm
Festgehaltene Menge an Kohlematerial	36 mg/cm <sup>2</sup>	29 mg/cm <sup>2</sup>	34 mg/cm <sup>2</sup>	20 mg/cm <sup>2</sup>	25 mg/cm <sup>2</sup>
Verbunden mit	SUS304- Deckel	Ni-plattiert, SUS304-Deckel	SUS304- Deckel	SUS304- Deckel	SUS304- Deckel
Elektrische Verbindung	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber
Lithiumionen- Okkludierungsverfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren
Lithiumionen- Freisetzverfahren	d=12 mAh	d=3.0 mAh	d=8 mAh	d=2.7 mAh	d=10.6 mAh

Tabelle 3

Positive Elektrode	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Aktivkohlepulver	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%
Elektrisch leitendes Material	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 10 Gew.-%
Bindemittel	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%
Medium	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol
Stromsammler	Al-Folie; 45 µm dick	Al-Folie; 45 µm dick	Al-Folie 45 µm dick	SUS316L; nur der Mantel	SUS316L; nur der Mantel
Dicke nach dem Walzen	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
Größe	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm	Durchmesser: 12 mm	Durchmesser: 12 mm
Einzelelektrodenkapazität b	3.24F	3.24F	3.24F		3.66F
Kapazität	1.8mAh/2.0V	1.8mAh/2.0V	1.8mAh/2.0V		2.0mAh/2.0V
Elektrische Verbindung	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber



Positive Elektrode	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Lösungsmittel	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	PC	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1
Gelöster Stoff	LiPF <sub>6</sub> 1.0 Mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.0 Mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.0 Mol/l	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0 Mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.0 Mol/l
Trennfolie	PP	PP	PP	PP	PP
Dichtung	-	-	-	PP	PP
Gehäuse	Glas	Glas	Glas	münzförmig	münzförmig
Volumen des Elements	0.1025 cm <sup>3</sup>	0.0905 cm <sup>3</sup>	0.0925cm <sup>3</sup>	-	-
Energiedichte	50 Wh/e	57 Wh/e	56 Wh/e	-	-

Tabelle 4

Negative Elektrode	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Kohlematerial	Kohle- material A 90 Gew.-%	Kohle- material A 90 Gew.-%	Kohle- material A 90 Gew.-%		Kohle- material A 90 Gew.-%
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%		PVDF 10 Gew.-%
Aufschlammungsmedium	NMP	NMP	NMP	Quelle,	NMP
Stromsammler	Porös. Ni-C	Porös. Ni-C	Porös. Ni-C	wie für die positive Elektrode verwendet	Porös. Ni-A
Dicke nach dem Zusammendrücken	0.3 mm	0.18 mm	0.20 mm		0.5 mm
Porosität	39%	3%	10%		35%
Größe	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm		Durchmesser: 12.5 mm
Festgehaltene Menge an Kohlematerial	-	-	-		36 mg/cm <sup>2</sup>
Verbunden mit	Ni-Folie von 20 µm	Ni-Folie von 20 µm	Ni-Folie v. 20 µm		SUS304- Deckel
Elektrische Verbindung	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen		elektrisch leitender Kleber
Lithiumionen- Okkludierungsverfahren	elektro- chemisches Verfahren	elektro- chemisches Verfahren	elektro- chemisches Verfahren	-	-
Lithiumionen- Freisetzvermögen	d=10.3 mAh	d=6.5 mAh	d=8.5 mAh	-	-



Tabelle 5

Positive Elektrode	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Aktivkohlepulver	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 80 Gew.-%	Aktivkohle A 45 Gew.-%
Elektrisch leitendes Material	KB 10 Gew.-%	KB 10Gew.-%	KB 10 Gew.-%	KB 45 Gew.-%
Bindemittel	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PTFE 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%
Medium	Ethanol	Ethanol	Ethanol	NMP
Stromsammler	SUS316L;nur der Mantel	Al-Folie; 45 µm dick	Al-Folie; 45 µm dick	Porös. Ni-C
Dicke nach dem Walzen	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.175 mm
Größe	Durchmesser: 12 mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm
Einzelelektrodenkapazität b	3.66F	-	3.24F	-
Kapazität	2.0mAh/2.0V	-	1.8mAh/2.0V	-
Elektrische Verbindung	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber

Positive Elektrode	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Lösungsmittel	EC/DEC- Volumenver- hältnis 1:1	PC	EC/DEC- Volumenver- hältnis 1:1	PC
gelöster Stoff	LiPF <sub>6</sub> 1.2 Mol/l	(Et) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0 Mol/l	LiPF <sub>6</sub> 1.2 Mol/l	(Et) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1.0 Mol/l
Trennfolie	PP	PP	PP	PP
Dichtung	PP	-	-	-
Gehäuse	münzförmig	Glas	Glas	Glas
	-	0.127 cm <sup>3</sup>	0.0795 cm <sup>3</sup>	0.053 cm <sup>3</sup>
	-	10 Wh/ℓ	59 Wh/ℓ	6 Wh/ℓ

Tabelle 6

Negative Elektrode	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
Kohlematerial	Kohle- material A 90 Gew.-%	Quelle, wie für die positive Elektrode verwendet	Kohle- material A 90 Gew.-%	Quelle, wie für die positive Elektrode verwendet
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-%		PVDF 10 Gew.-%	
Aufschlammungsmedium	NMP		NMP	
Stromsampler	SUS316; nur der Deckel			
Dicke nach dem Zusammendrücken	-		-	
Porosität	-		-	
Größe	Durchmesser: 12.5 mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm
festgehaltene Menge an Kohlematerial	34 mg/cm <sup>2</sup>	-	5.5 mg/cm <sup>2</sup>	-
elektrische Verbindung	Direkt- beschicht.		Elektro- schweißen	
Lithiumionen- Okkludierungsverfahren	chemisches Verfahren	-	elektro- chemisches Verfahren	-
Lithiumionen-Freisetz- vermögen	d=1.8 mAh	-	d=1.8 mAh	-

Für die EDSKs der Beispiele 1 bis 8 als Funktionsbeispiele der Erfindung sowie für die Beispiele 9 bis 14 als Vergleichsbeispiele wurden Ladevorgänge über 2 Stunden mit einer Ladestromdichte von 2 mA/dm<sup>2</sup> im Maximum ausgeführt, gefolgt von einer Konstantstromentladung mit 1 mA/cm<sup>2</sup>. Es wurden die Anfangskapazität, die Ladespannung (ausgewählt) und der Arbeitsspannungsbereich für jeden EDSK erfaßt; die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt. Aus einem Vergleich zwischen den Beispielen 1 bis 5 und den Beispielen 9 bis 11 sowie zwischen den Beispielen 6 bis 8 und den Beispielen 12 bis 14 in der Tabelle 7 ist es ersichtlich, daß erfindungsgemäße EDSKs hinsichtlich der Anfangskapazität und des Arbeitsspannungsbereichs deutlich überlegen sind.

Anschließend wurde hinsichtlich der EDSKs der Beispiele 6 bis 8 und des Beispiels 13 ein Ladevorgang für 30 Minuten im Arbeitsspannungsbereich von 2,0 bis 3,3 V mit einem maximalen Strom von 10 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt, und es wurde das Ladungserzielungsverhältnis (%) gemessen, bezogen auf einen Wert von 100% für den



Ladewert nach 30 Minuten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 dargestellt. Aus den Ergebnissen in der Tabelle 8 ist es ersichtlich, daß erfindungsgemäße EDSKs gemäß der Ladegeschwindigkeit hervorragend sind. Ferner wurde hinsichtlich der EDSKs der Beispiele 6 bis 8 und des Beispiels 13 ein Test mit Lade/Entlade-Zyklen in einem Arbeitsspannungsbereich von 2,0 bis 3,3 V mit einem maximalen Ladestrom von 10 mA/cm<sup>2</sup> und einem konstanten Entladestrom von 1 mA/cm<sup>2</sup> ausgeführt, wobei die Meßergebnisse für die Kapazitätsänderung in der Tabelle 9 dargestellt sind. Aus der Tabelle 9 ist es erkennbar, daß erfindungsgemäße EDSKs hinsichtlich der Beständigkeit gegen Lade-/Entlade-Zyklen hervorragend sind.

Tabelle 7

	Anfangs- kapazität	Lade- spannung	Arbeits- spannungs- bereich	bv/3.6d
Beispiel 1	3.4F	4.0V	2.0-4.0V	0.17
Beispiel 2	3.2	4.0	2.0-4.0	0.67
Beispiel 3	3.3	4.0	2.0-4.0	0.25
Beispiel 4	3.0	4.0	2.0-4.0	0.74
Beispiel 5	3.5	4.0	2.0-4.0	0.19
Beispiel 6	3.1	4.0	2.0-4.0	0.17
Beispiel 7	3.1	4.0	2.0-4.0	0.28
Beispiel 8	3.1	4.0	2.0-4.0	0.28
Beispiel 9	1.8F	2.4V	0.0-2.4V	-
Beispiel 10	0.8	3.0	2.0-3.0	-
Beispiel 11	2.5	4.0	2.0-4.0	1.1
Beispiel 12	1.6	2.5	0.0-2.5	-
Beispiel 13	2.8	4.0	2.0-4.0	1.0
Beispiel 14	0.4	2.4	0.0-2.4	-

Tabelle 8

Ladezeit	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 13
2.5 Minuten	75%	70%	72%	40%
5	92	87	90	55
10	98	95	97	80
20	100	95	98	95
30	100	100	100	100

Tabelle 9

	Anfangs- kapazität	nach 100 Zyklen	nach 300 Zyklen
Beispiel 6	3.1F	3.0F	2.9F
Beispiel 7	3.0	2.0	0.9
Beispiel 8	3.0	2.6	2.1
Beispiel 13	2.9F	0.6F	0.1F

Aus den in den obigen Tabellen 7 bis 9 dargestellten Ergebnissen ist zu sehen, daß das schnelle Laden und Entladen möglich ist und daß die Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen hervorragend ist.

## BEISPIEL 21

Zu einer Mischung aus 73 Gew.-% Aktivkohlepulver vom Phenolharztyp, das zur Aktivierung mit geschmolzenem Kaliumhydroxid behandelt wurde (spezifische Oberfläche: 2100 m<sup>2</sup>/g; mittlere Teilchengröße: ungefähr 5 µm; nachfolgend als Aktivkohle B bezeichnet) und 17 Gew.-% KB und 10 Gew.-% PVDF wurde NMP hinzugefügt, gefolgt von einem Vermischen, um eine Aufschlämmung zu erhalten. Diese Aufschlämmung wurde in ein Blech aus porösem Ni-A imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet. Dann wurde dieses Blech zu einer Dicke von 1,0 mm preßgewalzt. Die Porosität des zusammengedrückten Blechs betrug 35%. Dieses Blech wurde zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 12,5 mm gestanzt, um eine polarisierbare Elektrode zu erhalten.

Diese polarisierbare Elektrode wurde unter Verwendung eines elektrisch leitenden Klebers mit der Innenseite eines Mantels aus rostfreiem Stahl 316L eines münzförmigen EDSK verbunden, um eine positive Elektrode zu erhalten. Die Einzelelektrodenkapazität dieser positiven Elektrode betrug 6,2 F, d. h., daß die Kapazität im Arbeitsspannungsbereich von 2,0 bis 3,3 V den Wert 2,2 mAh hatte.

Dann wurde eine negative Elektrode hergestellt. D. h., daß NMP zu einer Mischung aus 90 Gew.-% Kohlematerial A und 10 Gew.-% PVDF hinzugefügt wurde und das Gemisch gerührt und vermischt wurde, während Ultraschallwellen zugeführt wurden, um eine Aufschlämmung zu erhalten, bei der das Kohlematerial A in einer NMP-Lösung aus PVDF dispergiert war. Diese Aufschlämmung wurde in ein Blech aus porösem Nickel mit einer Dicke von 1,7 mm, einer Porosität von 98%, einem Blechgewicht von 370 g/m<sup>2</sup> und einer mittleren Porenzahl auf 1 cm Länge von 25 (nachfolgend als poröses Ni-D bezeichnet) imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet. Dann wurde dieses Blech auf eine Dicke von 0,3 mm preßgewalzt, um es auf eine Porosität von 35% zu bringen.

Das zusammengedrückte Blech wurde zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 12,5 mm gestanzt, um eine negative Elektrode zu erhalten, wobei die Menge an Kohlematerial A auf der negativen Elektrode 30 mg/cm<sup>2</sup> betrug. Diese negative Elektrode wurde elektrisch auf einen Deckel aus SUS304 geschweißt und bei 200°C für 1 Stunde getrocknet.

Dieser Deckel mit der aufgeschweißten negativen Elektrode und der Mantel aus SUS316L, mit dem die positive Elektrode durch den elektrisch leitenden Kleber verbunden war, wurden ferner bei verringertem Druck für 4 Stunden bei 200°C getrocknet. Sie wurden in eine Handschuhbox unter Argonatmosphäre übertragen, und mit der negativen Elektrode wurde durch Pressen eine Lithiumfolie mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,7 mm verbunden. Dann wurden die zwei Elektroden so angeordnet, daß sie einander zugewandt waren, wobei eine PP-Trennfolie eingefügt war, und in den Mantel wurde ein nichtwässriger Elektrolyt aus ED und DEC (Volumenverhältnis 1 : 1) mit 1,0 Mol/l an gelöstem LiPF<sub>6</sub> eingefüllt, um den nichtwässrigen Elektrolyt in das Element zu imprägnieren. Dann wurden das Element und der Elektrolyt unter Verwendung einer isolierenden PP-Dichtung mittels einer Umfalzverbindung in das Gehäuse eingeschlossen.

Der erhaltene münzförmige EDSK hatte einen Durchmesser von 18,3 mm und eine Dicke von 2,0 mm. Dieser münzförmige EDSK wurde in einen Thermostat von 70°C gesetzt und darin für 2 Tage aufbewahrt. Durch diesen Heizvorgang wurde die durch Pressen mit der negativen Elektrode 5 verbundene Lithiumfolie ionisiert und in ionisiertem Zustand in das Kohlematerial der negativen Elektrode aufgenommen (chemisches Verfahren). Die Lithiumionen-Freisetzkapazität d dieser negativen Elektrode betrug 10 mAh, und das Verhältnis bv/3,6d betrug 0,22. Der Arbeitsspannungsbereich dieses EDSK betrug 2,0 bis 3,3 V, und die elektrostatische Anfangskapazität betrug 5,8 F, und der Innenwiderstand war 20 Ω.

Ein Test mit Lade/Entlade-Zyklen wurde dadurch ausgeführt, daß dieser münzförmige EDSK für 30 Minuten mit einem maximalen Ladestrom von 10 mA/cm<sup>2</sup> geladen wurde, gefolgt von einem Entladen mit einem konstanten Strom von 1 mA/cm<sup>2</sup>. Lade- und Entladevorgänge wurden im Arbeitsspannungsbereich von 2,0 bis 3,3 V über 50 Zyklen ausgeführt, wobei keine Abnahme der Kapazität beobachtet wurde. Dann wurde ein Test mit Lade/Entlade-Zyklen im Spannungsbereich von 2,0 bis 4,0 V ausgeführt, wonach die Kapazität nach 50 Zyklen auf 30% der Anfangskapazität abgenommen hatte.

## BEISPIEL 22

Als Kohlematerial für die negative Elektrode wurde ein gebranntes Erzeugnis aus einem Phenolharz (Reinheit: 99,9%; Gitterabstand  $d_{002} = 0,38$  nm; nachfolgend als Kohlematerial E bezeichnet) verwendet, während als zugehöriges Bindemittel ein Polyamid (nachfolgend als P1 bezeichnet) verwendet wurde. Für den Mantel auf der Seite der negativen Elektrode wurde ein SUS304-Blech mit innen aufplattiertem Nickel verwendet. Ferner wurde für den Deckel der positiven Elektrode ein Laminatblech verwendet, bei dem Aluminium auf die Innenseite von SUS304 auflaminiert war, und für den Stromkollektor der Elektrode wurde ein Blech aus porösem Aluminium mit einer Dicke von 2 mm, einer Porosität von 92% und einer mittleren Porenzahl von 17 (nachfolgend als poröses Al-A bezeichnet) verwendet.

Für die positive Elektrode wurde eine Aufschlammung aus dem beim Beispiel 21 hergestellten polarisierbaren Material in ein Blech aus porösem Al-A imprägniert und getrocknet, gefolgt von einem Preßvorgang zum Zusammendrücken des Blechs auf eine Dicke von 1,0 mm. Die Porosität dieses zusammengedrückten Blechs betrug 30%. Dieses Blech wurde zu einer Scheibe gestanzt, um eine positive Elektrode zu erhalten, die mittels eines elektrisch leitenden Klebers mit einem Deckel verbunden wurde. Die Einzelelektrodenkapazität dieser positiven Elektrode betrug 5,5 F. Die Menge von an der negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial A betrug 23 mg/cm<sup>2</sup>, die Dicke betrug 0,2 mm, und die Porosität betrug 27%. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode betrug 6,8 mAh.

Dann wurde ein münzförmiger EDSK auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 21 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß als nichtwäßriger Elektrolyt ein solcher verwendet wurde, bei dem 1 Mol/l an LiClO<sub>4</sub> in PC gelöst war. Der Arbeitsspannungsbereich dieses EDSK lag zwischen 2,0 und 4,0 V, und die Kapazität innerhalb dieses Arbeitsspannungsbereichs betrug 3,1 mAh, und das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug 0,46. Die elektrostatische Anfangskapazität dieses EDSK betrug 5,0 F, und der Innenwiderstand betrug 18  $\Omega$ .

## BEISPIEL 23

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 21 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß das Kohlematerial C für die negative Elektrode verwendet wurde und ein nichtwäßriger Elektrolyt verwendet wurde, bei dem 1 Mol/l an LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in einem Lösungsmittelgemisch aus EC und Ethylmethylcarbonat (nachfolgend als EMC bezeichnet) im Volumenverhältnis 1 : 1 gelöst war. Die Menge an auf der negativen Elektrode festgehaltenem Kohlematerial C betrug 35 mg/cm<sup>2</sup>, und die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode betrug 5,0 mAh. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  des erhaltenen EDSK betrug 0,45. Ferner lag der Arbeitsspannungsbereich dieses EDSK zwischen 2,0 und 3,3 V, die elektrostatische Anfangskapazität betrug 5,0 F, und der Innenwiderstand betrug 24  $\Omega$ .

## BEISPIEL 24

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 21 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß das Kohlematerial D für die negative Elektrode verwendet wurde und ein nichtwäßriger Elektrolyt verwendet wurde, bei dem 1 Mol/l an LiBF<sub>4</sub> in einem Lösungsmittelgemisch aus ED und DEC im Volumenverhältnis 1 : 1 gelöst war. Die Menge des Kohlematerials D, das auf der negativen Elektrode festgehalten wurde, betrug 30 mg/cm<sup>2</sup>, die Dicke betrug 0,3 mm, die Porosität betrug 47%, und die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode betrug 3,8 mAh. Das Verhältnis  $bv/3,6d$  beim erhaltenen EDSK betrug 0,59, und der Arbeitsspannungsbereich lag zwischen 2,0 und 3,3 V. Die elektrostatische Anfangskapazität betrug 4,5 V, und der Innenwiderstand betrug 25  $\Omega$ .

## BEISPIEL 25

Für den Stromkollektor der negativen Elektrode wurde ein Blech aus porösem Nickel mit einer Dicke von 1,4 mm, einer Porosität von 97%, einer mittleren Porenzahl von 20 und einem Blechgewicht von 370 g/m<sup>2</sup> (nachfolgend als poröses Ni-E bezeichnet) verwendet, und auf dieses Blech wurde eine Aufschlammung aus dem beim Beispiel 22 hergestellten Kohlematerial C aufgetragen und getrocknet, gefolgt von einem Walzen zum Zusammendrücken des Blechs auf eine Dicke von 0,3 mm, um eine negative Elektrode zu erhalten. Die Porosität der zusammengedrückten negativen Elektrode betrug 46%, und die Menge an auf ihr festgehaltenem Kohlematerial E betrug 25 mg/cm<sup>2</sup>. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode betrug 7,3 mAh. Auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 22 wurde ein münzförmiger EDSK zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß ein nichtwäßriger Elektrolyt verwendet wurde, bei dem 1 Mol/l an LiBF<sub>4</sub> in einem Lösungsmittelgemisch aus Sulfolan (nachfolgend als SF bezeichnet) und DEC im Volumenverhältnis 4 : 1 gelöst war. Die Einzelelektrodenkapazität  $b$  der positiven Elektrode betrug 5,5 F, und der Arbeitsspannungsbereich des erhaltenen EDSK lag zwischen 2,0 und 3,7 V. Die elektrostatische Anfangskapazität betrug 5,2 F, das Verhältnis  $bv/3,6d$  war 0,42, und der Innenwiderstand betrug 19  $\Omega$ .

## BEISPIEL 26

Poröses Al-A wurde zu einem Teil mit einer Breite von 1 cm und einer Länge von 7 cm zerschnitten, und der eine Länge von 6 cm entsprechende Teil, abgesehen von 1 cm an einem Ende, wurde zu einer Dicke von 0,2 mm zusammengedrückt, um eine Zuleitung für die positive Elektrode auszubilden; eine Aufschlammung aus dem beim Beispiel 22 hergestellten Material für die polarisierbare Elektrode wurde in den nicht zusammengedrückt-



ten Teil von 1 cm × 1 cm imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet. Der Teil mit dem darauf festgehaltenen Material für die polarisierbare Elektrode wurde durch Druck auf eine Dicke von 1,0 mm zusammengedrückt, um eine positive Elektrode auszubilden. Die Porosität dieser positiven Elektrode betrug 28%, und die Einzelelektrodenkapazität  $b$  war 5,4 F.

Dann wurde das beim Beispiel 22 verwendete Blech aus porösem Ni-D zu einem Teil mit einer Breite mit 1 cm und einer Länge von 7 cm zerschnitten, und der einer Länge von 6 cm entsprechende Teil, abgesehen von 1 cm an einem Ende, wurde auf eine Dicke von 0,2 mm zusammengedrückt, um eine Zuleitung für die negative Elektrode auszubilden, und die beim Beispiel 22 hergestellte Aufschlammung des Kohlematerials E wurde in den nicht zusammengedrückten Teil von 1 cm × 1 cm imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet. Der Teil, der das Kohlematerial hielt, wurde auf eine Dicke von 0,3 mm zusammengedrückt, um eine negative Elektrode mit einer Porosität von 35% zu erhalten.

Diese negative Elektrode und ein Lithiumblech von 1,3 cm × 1,3 cm mit einer Dicke von 0,5 mm wurden so angeordnet, daß sie einander zugewandt waren, wobei eine PP-Trennfolie dazwischen angeordnet wurde, und sie wurden in einen nichtwäßrigen Elektrolyt eingetaucht, bei dem 1 Mol/l an LiClO<sub>4</sub> in PC gelöst war. Dann wurde eine Spannung von 0,01 V für 10 Stunden an die Elektrode aus dem Lithiumblech angelegt, um Lithiumionen elektrochemisch im Kohlematerial der negativen Elektrode zu okkludieren. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 5,6 mAh.

Dann wurde eine Trennfolie aus PP mit einer Dicke von 180 µm zwischen die positive Elektrode mit dem auf ihr festgehaltenen Material für eine polarisierbare Elektrode und die negative Elektrode mit den darin okkludierten Lithiumionen eingebettet, um ein Element zu erhalten, und es wurde derselbe nichtwäßrige Elektrolyt, der für die Okklusion von Lithiumionen verwendet wurde, in dieses Element imprägniert, und ein EDSK wurde in einem PP-Gehäuse zusammengebaut.

Der Arbeitsspannungsbereich dieses EDSK lag zwischen 2,0 und 4,0 V, die elektrostatische Anfangskapazität betrug 3,0 mAh, das Verhältnis  $dv/3,6d$  war 0,54, und der Innenwiderstand betrug 27 Ω. Ferner betrug das Volumen dieses Elements 0,148 ccm, und die Energiedichte war 40 Wh/l. Ein Test mit Lade/Entlade-Zyklen bei einer Arbeitsspannung von 2,0 bis 4,0 V wurde dadurch ausgeführt, daß dieser EDSK mit einem maximalen Ladestrom von 10 mA/cm<sup>2</sup> geladen wurde, gefolgt von einer Konstantstromentladung mit 1 mA/cm<sup>2</sup>. Im Ergebnis betrug die Kapazität nach 500 Zyklen 90% der Anfangskapazität.

#### BEISPIEL 27

Ein EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 26 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß der Druck zum Zusammendrücken der positiven Elektrode und der negativen Elektrode erhöht wurde, wobei die Porosität sowohl der positiven Elektrode als auch der negativen Elektrode nach dem Zusammendrücken 8% betrug. Die Einzelelektrodenkapazität der positiven Elektrode betrug 5,1 F, und die elektrostatische Anfangskapazität dieses Kondensators betrug 4,0 F, und die Kapazität innerhalb des Arbeitsspannungsbereichs von 2,0 bis 4,0 V betrug 2,8 mAh, das Verhältnis  $bv/3,6d$  war 0,67, und der Innenwiderstand betrug 38 Ω. Auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 26 wurde ein Test mit Lade/Entlade-Zyklen im Arbeitsspannungsbereich von 2,0 bis 4,0 V ausgeführt, wobei die Kapazität nach 50 Zyklen 70% der Anfangskapazität war.

#### BEISPIEL 28

Zu einem Gemisch aus 60 Gew.-% Aktivkohle B, 30 Gew.-% KB und 10 Gew.-% PTFE wurde Ethylen hinzugefügt, gefolgt von einem Kneten und Formen zu einer Folie mit einer Dicke von 5,5 mm. Aus dieser Folie wurden zwei Stücke mit einer Größe von 1 cm × 1 cm ausgeschnitten. Dann wurde ein Blech aus porösem Aluminium mit einer Dicke von 2,7 mm, einer Porosität von 90% und einer mittleren Porenzahl pro 1 cm von 20 (nachfolgend als poröses Al-B bezeichnet) zu einem Stück mit einer Breite von 1 cm und einer Länge von 7 cm zugeschnitten, und der 6 cm entsprechende Teil, mit Ausnahme von 1 cm an einem Ende, wurde zusammengedrückt, um eine Zuleitung mit einer Dicke von 0,4 mm zu erhalten. Die obengenannten zwei kleinen Stücke wurden auf den beiden Seiten des nicht zusammengedrückten Teils von 1 cm × 1 cm des Blechs aus porösem Al-B angeordnet, gefolgt von einem Zusammendrücken, um das Material für die polarisierbare Elektrode in das Blech aus porösem Al-B einzudrücken, und es erfolgte ein Trocknen bei 170°C, um eine positive Elektrode mit einer Dicke von 0,8 mm zu erhalten.

Unter Verwendung eines gebrannten Erzeugnisses aus einem Novolakharz mit einer mittleren Teilchengröße von 10 µm, einer Reinheit von 99,5 Gew.-% und einem Gitterabstand  $d_{002}$  von 0,345 nm (nachfolgend als Kohlematerial F bezeichnet) als Kohlematerial wurde eine Aufschlammung hergestellt, die 90 Gew.-% des Kohlematerials F und 10 Gew.-% PI in NMP als Medium enthielt. Ferner wurde aus porösem Ni-D ein Blech mit einer Breite von 1 cm und einer Länge von 7 cm ausgeschnitten, und der 6 cm entsprechende Teil, mit Ausnahme von 1 cm an einem Ende, wurde zusammengedrückt, um eine Zuleitung mit einer Dicke von 0,2 mm herzustellen. Die obenangegebene Aufschlammung wurde in den nicht zusammengedrückten Teil von 1 cm × 1 cm aus porösem Ni-D imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet, gefolgt von einem Zusammendrücken auf eine Dicke von 0,3 mm, um eine negative Elektrode mit einer Porosität von 35% zu erhalten. Zwischen diese negative Elektrode und ein Lithiumblech von 1,3 cm × 1,3 cm mit einer Dicke von 0,5 mm wurde eine PP-Trennfolie eingebettet, und diese Anordnung wurde in einen nichtwäßrigen Elektrolyt eingetaucht, bei dem 1 Mol/l an LiClO<sub>4</sub> in PC gelöst war. In diesem Zustand wurde eine Spannung von 0,01 V an die Elektrode aus dem Lithiumblech für 10 Stunden angelegt, damit Lithiumionen im Kohlematerial der negativen Elektrode okkludiert wurden. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 8,7 mAh. Dann wurde ein EDSK auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 26 zusammengebaut. Die elektrostatische Anfangskapazität dieses EDSK

betrug 2,7 F, die Kapazität innerhalb des Arbeitsspannungsbereichs von 2,0 bis 4,0 V betrug 1,6 mAh, das Verhältnis  $bv/3,6d$  betrug 0,17, und der Innenwiderstand betrug 22  $\Omega$ . Ferner betrug das Volumen des Elements 0,126 cm<sup>3</sup>, und die Energiedichte war 36 Wh/l.

## BEISPIEL 29

Die zur Herstellung der positiven Elektrode beim Beispiel 26 verwendete Aufschlammung wurde in ein Blech aus porösem Ni-A, wie beim Beispiel 21 verwendet, imprägniert und bei 200°C für 30 Minuten getrocknet, und das Blech wurde auf eine Dicke von 0,6 mm zusammengedrückt und bei 200°C für 2 Stunden getrocknet. Aus diesem Blech wurden Scheiben mit jeweils einem Durchmesser von 12,5 mm ausgestanzt. Die zwei erhaltenen polarisierbaren Elektroden wurden elektrisch auf einen Mantel bzw. einen Deckels jeweils aus SUS316L geschweißt. Die Porosität der zwei Elektroden betrug 35%, und die Einzelelektrodenkapazität der positiven Elektrode betrug 3,8 F.

Zwischen die zwei Elektroden wurde eine PP-Trennfolie eingebettet, um ein Element zu erhalten. Dieses Element wurde in einem münzförmigen Mantel aus SUS316L untergebracht, und ein nichtwäßriger Elektrolyt mit 1 Mol/l an in PC gelöstem LiClO<sub>4</sub> wurde in den Mantel gegossen. Dann wurden das Element und der nichtwäßrige Elektrolyt unter Verwendung einer isolierenden PP-Dichtung durch Umfalzabdichten in Verbindung mit einem Deckel aus SUS316L im Mantel eingeschlossen. Der Arbeitsspannungsbereich dieses münzförmigen EDSK lag zwischen 0 und 2,0 V, die elektrostatische Anfangskapazität betrug 1,9 F, die Speicherenergie betrug 1,1 mAh, und der Innenwiderstand betrug 15  $\Omega$ .

## BEISPIEL 30

Ein münzförmiger EDSK wurde auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 21 zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß eine ebene Nickelfolie mit einer Dicke von 0,1 mm als Stromsammel für die negative Elektrode verwendet wurde und daß darauf die beim Beispiel 21 hergestellte Aufschlammung des Kohlematerials B aufgetragen wurde, um eine negative Elektrode zu erhalten. Wenn in diesem Fall die Elektrodenschicht dick auf den Stromsammel in Form der Nickelfolie aufgetragen wurde, bestand die Tendenz, daß sich die Elektrodenschicht vom Stromsammel ablöste, wodurch die Tendenz bestand, daß die Stromsammeleigenschaften instabil waren. Daher wurde die Dicke der Elektrodenschicht auf 0,08 mm eingestellt. Die Lithiumionen-Freisetzkapazität dieser negativen Elektrode betrug 3,5 mAh. Die Einzelelektrodenkapazität  $b$  der positiven Elektrode betrug 6,2 F, und die Kapazität innerhalb des Arbeitsspannungsbereichs von 2,0 bis 3,3 V des erhaltenen EDSK betrug 2,2 mAh. Die elektrostatische Anfangskapazität betrug 4,5 F, der Wert  $bv/3,6d$  betrug 0,64, und der Innenwiderstand war 33  $\Omega$ .

## BEISPIEL 31

Anstelle von PVDF beim Beispiel 1 wurde als Bindemittel für die positive Elektrode 10 Gew.-% PTFE verwendet, und es erfolgte ein Kneten mit Ethylen als Medium. Das geknetete Erzeugnis wurde zu einer Folie mit einer Dicke von 1,0 mm ausgebildet und bei 200°C für 3 Stunden getrocknet. Diese Folie wurde zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 12,5 mm gestanzt, um eine polarisierbare Elektrode zu erhalten. Diese polarisierbare Elektrode wurde mittels eines elektrisch leitenden Klebers auf einen Mantel aus SUS316L geklebt, um eine positive Elektrode zu erhalten. Auf dieselbe Weise wie beim Beispiel 21 wurde ein münzförmiger EDSK zusammengebaut. Die Einzelelektrodenkapazität  $b$  dieser positiven Elektrode betrug 6,4 F, die Anfangskapazität des erhaltenen EDSK betrug 4,9 F, und die Kapazität innerhalb des Arbeitsspannungsbereichs von 2,2 bis 3,5 V betrug 2,3 mAh. Ferner betrug die Lithiumionen-Freisetzkapazität der negativen Elektrode 10,3 mAh, das Verhältnis  $bv/3,6d$  des erhaltenen EDSK war 0,22, und der Innenwiderstand war 40  $\Omega$ .

Das bei den obigen Beispielen verwendete poröse Nickel war ein von Sumitomo Electric Industry hergestelltes Nickel (Handelsbezeichnung Celmet), und das poröse Aluminium war ein von Energy Research Generation Co., USA hergestelltes Nickel (Handelsbezeichnung DUOCEL).

In den Tabellen 10 bis 13 sind die Herstellbedingungen für EDSKs bei den obigen Beispielen 20 bis 31 zusammengefaßt.

Tabelle 10

Positive Elektrode	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
Aktivkohlepulver	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%
Elektrisch leitendes Material	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%
Aufschlammungsmedium	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
Stromsampler	Porös. Ni-A	Porös. Al-A	Porös. Ni-A	Porös. Ni-A	Porös. Al-A
Dicke nach dem Zusammendrücken	1.0 mm	1.0 mm	1.0 mm	1.0 mm	1.0 mm
Porosität nach dem Zusammendrücken	35%	30%	35%	35%	30%
Größe	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm
Einzelelektrodenkapazität b	6.2F	5.5F	6.2F	6.2F	5.5F
Kapazität	2.2mAh/1.3V	3.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	2.2mAh/1.3V	2.5mAh/1.7V
Verbunden mit	SUS316L-Mantel	Al/SUS304-Laminat-Deckel	SUS316L-Mantel	SUS316L-Mantel	Al/SUS304-Laminat-Deckel
Elektrische Verbindung	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber



Positive Elektrode	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
Lösungsmittel	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	PC	EC/EMC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	SF/DEC- Volumen- verhältnis 1:1
Gelöster Stoff	$\text{LiPF}_6$ 1.0 Mol/l	$\text{LiClO}_4$ 1.0 Mol/l	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 1.0 Mol/l	$\text{LiBF}_4$ 1.0 Mol/l	$\text{LiBF}_4$ 1.2 Mol/l
Trennfolie	PP	PP	PP	PP	PP
Dichtung	PP	PP	PP	PP	PP
Gehäuse	münzförmig	münzförmig	münzförmig	münzförmig	münzförmig
Anfangskapazität	5.8F	5.0F	5.0F	4.5F	5.2F
Arbeitsspannungsbereich	2.0-3.3V	2.0-4.0V	2.0-3.3V	2.0-3.3V	2.0-3.7V
Innenwiderstand	20 $\Omega$	18 $\Omega$	24 $\Omega$	25 $\Omega$	19 $\Omega$
bv/3.6d	0.22	0.46	0.45	0.59	0.42
2.0-4.0V	Kapazität n. 50 Zyklen um 70% verringert	Kapazität n. 50 Zyklen um 5% verringert	Kapazität n. 50 Zyklen um 40% verringert	-	-

Tabelle 11

Negative Elektrode	Beispiel 21	Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24	Beispiel 25
Kohlematerial	Kohle- material A 90 Gew.-%	Kohle- material E Gew.-%	Kohle- material C 90 Gew.-%	Kohle- material D Gew.-%	Kohle- material E Gew.-%
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-% NMP	PI 10 Gew.-% NMP	PVDF 10 Gew.-% NMP	PVDF 10 Gew.-% NMP	PI 10 Gew.-% NMP
Aufschlammungsmedium	Porös. Ni-D	Porös. Ni-D	Porös. Ni-D	Porös. Ni-D	Porös. Ni-E
Stromsampler	0.3 mm	0.2 mm	0.3 mm	0.3 mm	0.3 mm
Dicke nach dem Zusammendrücken	35%	27%	30%	47%	46%
Porosität	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm
Größe	30 mg/cm <sup>2</sup>	23 mg/cm <sup>2</sup>	35 mg/cm <sup>2</sup>	30 mg/cm <sup>2</sup>	25 mg/cm <sup>2</sup>
Festgehaltene Menge an Kohlematerial	SUS304- Deckel	innen mit Ni plattierter SUS304-Mantel	SUS304- Deckel	SUS304- Deckel	innen mit Ni plattierter SUS304-Mant.
Verbunden mit	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen
Elektrische Verbindung	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren
Lithiumionen- Okkludierungsverfahren					
Lithiumionen- Freisetzvermögen	10 mAh	6.8 mAh	5.0 mAh	3.8 mAh	7.3 mAh

Tabelle 12

Positive Elektrode	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
Aktivkohlepulver	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 60 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%	Aktivkohle B 73 Gew.-%
Elektrisch leitendes Material	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 30 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%	KB 17 Gew.-%
Bindemittel	PVDF 10 Gew.-% NMP	PVDF 10 Gew.-% NMP	PTFE 10 Gew.-% Ethanol	PVDF 10 Gew.-% NMP	PVDF 10 Gew.-% NMP	PTFE 10 Gew.-% Ethanol
Aufschlammungsmedium	Porös. Al-A	Porös. Al-A	Porös. Al-B	Porös. Ni-A	Porös. Ni-A	SUS316L; nur der Mantel
Stromsampler	1.0 mm	0.7 mm	0.8 mm	0.6 mm	1.0 mm	1.0 mm
Dicke nach dem Zusammendrücken	28%	8%	35%	35%	35%	-
Porosität nach dem Zusammendrücken	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm	Durchmesser: 12.5 mm
Größe	5.4F	5.1F	2.9F	3.8F	6.2F	6.4F
Einzelelektrodenkapazität b	3.0mAh/2.0V	2.8mAh/2.0V	1.6mAh/2.0V	2.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	2.3mAh/1.3V
Kapazität	-	-	-	Elektro-schweißen	elektrisch leitender Kleber	elektrisch leitender Kleber
Elektrische Verbindung	-	-	-	-	-	-



Positive Elektrode	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
Lösungsmittel	PC	PC	PC	PC	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1	EC/DEC- Volumen- verhältnis 1:1
Gelöster Stoff	$\text{LiCeO}_4$ 1.0 Mol/l	$\text{LiCeO}_4$	$\text{LiCeO}_4$	$\text{LiPF}_6$	$\text{LiPF}_6$ 1.0 Mol/l	$\text{LiPF}_6$
Trennfolie	PP	PP	PP	PP	PP	PP
Dichtung	-	-	-	PP	PP	PP
Gehäuse	PP	PP	PP	münzförmig	münzförmig	münzförmig
Anfangskapazität	4.8F	4.0F	2.7F	1.9F	4.5F	4.9F
Arbeitsspannungs- bereich	2.0-4.0V	2.0-4.0V	2.0-4.0V	0-2.0V	2.0-3.3V	2.2-3.5V
Stromkapazität	3.0 mAh	2.8 mAh	1.6 mAh	1.1 mAh	2.2 mAh	2.3 mAh
Innenwiderstand	27Ω	38Ω	22Ω	15Ω	33Ω	40Ω
bv/3,6d	0.54	0.67	0.17	-	0.64	0.22
2,0 - 4,0 V	Kapazität n. 500 Zyklen um 10 % verringert	Kapazität n. 50 Zyklen um 30 % verringert	-	-	-	-
Volumen des Elements	0.148 cm <sup>3</sup>	0.101 cm <sup>3</sup>	0.126 cm <sup>3</sup>	-	-	-
Energiedichte	54 Wh/e	66 Wh/e	36 Wh/e	-	-	-

Tabelle 13

Negative Elektrode	Beispiel 26	Beispiel 27	Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30	Beispiel 31
Kohlematerial	Kohle- material 90 Gew.-%	Kohle- material 90 Gew.-%	Kohle- material 90 Gew.-%	Kohle- material	Kohle- material 90 Gew.-%	Kohle- material 90 Gew.-%
Bindemittel	PI 10 Gew.-%	PI 10 Gew.-%	PI 10 Gew.-%	Quelle, wie für die	PVDF 10 Gew.-%	PVDF 10 Gew.-%
Aufschlammungsmedium	NMP	NMP	NMP	positive Elektrode verwendet	NMP	NMP
Stromsampler	Porös. Ni-D	Porös. Ni-D	Porös. Ni-D		Ni-Folie von 0,1 mm	Porös. Ni-D
Dicke nach dem Zusammendrücken	0.3 mm	0.2 mm	0.3 mm		Beschichtung mit 0,08 mm Dicke	0.3 mm
Porosität	35%	8%	35%	35%	20%	35%
Größe	10mm x 10mm	10mm x 10mm	10mm x 10mm	Durchmesser: 12.5 mm	-	Durchmesser: 12.5 mm
Festgehaltene Menge an Kohlematerial	-	-	-	-	-	30 mg/cm <sup>2</sup>
Verbunden mit	-	-	-	SUS304- Deckel	SUS304-Deckel	SUS304- Deckel
Elektrische Verbindung	Integrale Zuleitung	Integrale Zuleitung	Integrale Zuleitung	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen	Elektro- schweißen
Lithiumionen- Okkludierungsverfahren	elektro- chemisches Verfahren	elektro- chemisches Verfahren	elektro- chemisches Verfahren	-	chemisches Verfahren	chemisches Verfahren
Lithiumionen- Freisetzvermögen	5.6 mAh	4.2 mAh	8.7 mAh	-	3.5 mAh	10.3 mAh

Wenn die Beispiele 21 bis 28, die Funktionsbeispiele zum Anspruch 6 sind, mit den Beispielen 29 bis 31 als zugehörige Vergleichsbeispiele (hierbei ist das Beispiel 31 ein Funktionsbeispiel für einen erfindungsgemäßen EDSK, jedoch ist es gleichzeitig ein Vergleichsbeispiel für den EDSK des Anspruchs 6) verglichen werden, ist es ersichtlich, daß der EDSK mit dem Aufbau gemäß Anspruch 6 hinsichtlich der Kapazität, des Arbeitsspannungsbereichs, des Innenwiderstands, der Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen und der Energiedichte deutlich überlegen ist. 5

Erfindungsgemäße EDSKs haben die folgenden Merkmale: ein poröses Material wird als Stromkollektor verwendet, und für die negative Elektrode ist ein kohleartiges Material verwendet, das Lithiumionen enthält, die vorab durch ein chemisches Verfahren und/oder ein elektrochemisches Verfahren in ein Kohlematerial okkludiert wurden, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann; dabei ist die Arbeitsspannung hoch, die Kapazität ist groß, und der Innenwiderstand ist klein. Im Ergebnis kann der EDSK schnell geladen und entladen werden, und seine Beständigkeit gegen Lade/Entlade-Zyklen ist hervorragend, und die Energiedichte ist mindestens doppelt so groß wie bei einem herkömmlichen EDSK. 10

Ferner ist ein erfindungsgemäßer EDSK als Kondensator mit relativ kleiner Größe, wie als münzförmiger Kondensator, von Nutzen, jedoch ist er für Anwendungen sehr großer Kapazität oder mit großem Strom besonders geeignet, wobei die elektrostatische Kapazität zwischen 100 und 10.000 F liegt oder der Lade- oder Entladestrom 5 bis 1000 A beträgt. Erfindungsgemäße EDSKs verfügen über eine hohe Arbeitsspannung, wobei ein Einheitselement zum Zweck einer Speichersicherung mit 3 V ausreicht. Erfindungsgemäße EDSKs können auch die Fahrleistung von Elektroautos, wie sie für praktischen Gebrauch entwickelt werden, deutlich verbessern, und es kann die zurückgewonnene Bremsenergie wirkungsvoll verwendet werden. Daher wird ein deutlicher Nutzen bei industrieller Anwendung erzielt. 20

#### Patentansprüche

1. Elektrischer Doppelschichtkondensator **gekennzeichnet durch:** 25
  - eine positive Elektrode mit einem Stromsammelr, der mit einem Material für eine polarisierbare Elektrode kombiniert ist, das hauptsächlich aus Aktivkohle besteht;
  - eine negative Elektrode mit einem Stromsammelr aus porösem Metall, das keine Legierung mit Lithium bilden kann und das mit einem kohleartigen Material kombiniert ist, das Lithiumionen enthält, die durch ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren in ein Kohlematerial okkludiert wurden, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann; und 30
  - einen nichtwäßrigen Elektrolyt, der ein Lithiumsalz enthält.
2. Kondensator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode eine solche ist, die dadurch hergestellt wurde, daß eine Mischung aus einem Bindemittel und einem Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, auf einen Stromsammelr aus porösem Material mit einer Porosität von mehr als 80% aufgetragen wurde, gefolgt von einem Zusammendrücken auf eine Dicke von 0,1 bis 1 mm und eine Porosität von 5 bis 80%. 35
3. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromsammelr für die negative Elektrode aus porösem Nickel mit einer Porosität von 90 bis 99% besteht, wobei die mittlere Anzahl von Poren entlang einer geraden Querschnittslinie von 1 cm Länge mindestens 5 beträgt. 40
4. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlematerial, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, ein Graphitmaterial, ein Kohlematerial für hohe Kapazität oder ein leicht graphitierbares Kohlematerial ist.
5. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gitterabstand  $d_{002}$  der Fläche [002] des Kohlematerials, das Lithiumionen okkludieren und freisetzen kann, 0,365 bis 0,390 nm beträgt, gemessen durch Röntgenbeugung. 45
6. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromsammelr für die positive Elektrode aus einem porösen Metall besteht.
7. Kondensator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode eine solche ist, die dadurch hergestellt wurde, daß ein Material für eine polarisierbare Elektrode, das Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 1000 bis 3000 m<sup>2</sup>/g, elektrisch leitenden Ruß und ein Bindemittel enthält, auf einen Stromsammelr aus porösem Material mit einer Porosität von mehr als 80% aufgetragen wurde, gefolgt von einem Zusammendrücken auf eine Dicke von 0,2 bis 2,0 mm und eine Porosität von 10 bis 80%. 50
8. Kondensator nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromsammelr für die positive Elektrode aus porösem Aluminium oder porösem Nickel mit einer Porosität von 8 bis 99% besteht, wobei die mittlere Anzahl von Poren entlang einer geraden Querschnittslinie von 1 cm Länge durch das poröse Material mindestens 5 beträgt. 55
9. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lithiumsalz mindestens ein aus der Gruppe mit den folgenden Mitgliedern ausgewähltes Salz ist: LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und LiPF<sub>6</sub>. 60
10. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel für den nichtwäßrigen Elektrolyt mindestens ein aus der Gruppe mit den folgenden Mitgliedern ausgewähltes Lösungsmittel ist: Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethoxyethan, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Sulfolan und Ethylmethylcarbonat.
11. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode, die negative Elektrode und der nichtwäßrige Elektrolyt in einem münzförmigen Behälter aus Metall aus einem Mantel und einem Deckel (4) untergebracht sind, wobei die positive Elektrode am Mantel oder am Deckel angeordnet ist, wobei dieses Teil aus einem Blech aus rostfreiem Stahl oder einem 65

Laminatblech aus Aluminium und rostfreiem Stahl besteht, und die negative Elektrode am anderen Teil, also am Deckel oder am Mantel angeordnet ist, wobei dieses Teil aus einem Blech aus rostfreiem Stahl, Nickel, Kupfer oder einem Laminatblech aus mindestens zwei Mitgliedern der aus rostfreiem Stahl, Nickel und Kupfer bestehenden Gruppe besteht.

12. Kondensator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis  $bv/3,6d$  im Bereich von 0,05 bis 0,90 liegt, wobei b die Einzelelektrodenkapazität (Einheit: F) der polarisierbaren positiven Elektrode ist, d das Lithiumionen-Freisetzvermögen (Einheit: mAh) der negativen Elektrode ist und v die Potentialdifferenz (Einheit: V) im Arbeitsspannungsbereich ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -

FIGUR 1

